

# ANNALEN DER PHYSIK

PERIODICAL ROOM  
GENERAL  
UNIV. of Michigan

GEGRÜNDET 1799 DURCH F. A. C. GREN  
UND FORTGEFÜHRT DURCH L. W. GILBERT,  
J. C. POGGENDORFF, G. u. E. WIEDEMANN,  
P. DRUDE

VIERTE FOLGE  
BAND 80 HEFT 7  
DER GANZEN REIHE 385. BANDES 7. HEFT

KURATORIUM:  
M. PLANCK, E. WARBURG

UNTER MITWIRKUNG  
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT  
HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK

MIT FÜNF TAFELN



L E I P Z I G

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen und der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Im Jahre 1926 erscheinen die Bände 79, 80 und 81 à 8 Hefte. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.— zuzüglich Rm. —.80 für Porto bei direkter Zusendung für das Inland und Rm. 1.60 für das Ausland.

Redaktionsschluß am 29. Juli 1926.

# Inhalt

	Seite
1. W. Heitler. Zwei Beiträge zur Theorie konzentrierter Lösungen	629
2. Artur v. Hippel. Kathodenzerstäubungsprobleme. (Hierzu Tafel XI bis XV.)	672
3. Martin Rusch. Über eine neue Methode zur Bestimmung des Wirkungsquerschnittes gegenüber langsamen Elektronen	707
4. F. Kiebitz. Zur Berechnung des rotationssymmetrischen Strahlungsfeldes	728

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **München, Kolberger Straße 16.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

**Anderweitiger Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

**Zitate** sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortgeschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.





# ANNALEN DER PHYSIK

## VIERTE FOLGE. BAND 80

### 1. *Zwei Beiträge zur Theorie konzentrierter Lösungen; von W. Heitler<sup>1)</sup>*

#### I. Teil

#### Zur Theorie der Hydratation

#### Einleitung

Das thermodynamische Verhalten von Gemischen ist im allgemeinen sehr kompliziert. Eine sehr einfache und übersichtliche Form gewinnen die Gesetzmäßigkeiten aber, wenn es sich um verdünnte Lösungen handelt, d. h. wenn die Zahl der Moleküle des einen Bestandteiles des Gemisches sehr viel größer ist, als die Zahl der Moleküle des anderen Bestandteiles. Beispielsweise sei  $p_0$  der Dampfdruck irgendeines festen oder flüssigen Stoffes, den wir durch den Index 2 charakterisieren wollen. Im ganzen mögen  $N_2$ -Moleküle dieses Stoffes vorhanden sein. Löst man nun hierin  $N_1$  Moleküle irgendeines anderen Stoffes (beispielsweise Rohrzucker in Wasser), wobei wir annehmen wollen, daß  $N_1 \ll N_2$  ist, so wird der Dampfdruck des Stoffes 2 vermindert; und zwar folgt diese Dampfdruckverminderung dem sehr einfachen Gesetz:

$$(1) \quad -\frac{\Delta p}{p} = \frac{N_1}{N_1 + N_2}$$

Eine ganz ähnliche Beziehung gilt zum Beispiel auch für den osmotischen Druck der Lösung, für die Siedepunkterhöhung und überhaupt für das ganze thermodynamische Verhalten. Alle diese Gesetze kann man in einen einheitlichen Zusammenhang bringen, wenn man die Zustandsgleichung der verdünnten Lösung kennt. Das geschieht am einfachsten so, daß man den Ausdruck für die freie Energie der Lösung angibt. Die Zustandsgleichung ist dann in der sogenannten kanonischen Form gegeben. Wir werden demgemäß im folgenden einfach

1) Münchner Dissertation.

von dem Gesetz der verdünnten Lösungen sprechen, indem wir darunter alle diese Gesetzmäßigkeiten zusammengefaßt denken.

Wenn man aber nun die Zahl  $N_1$  der gelösten Moleküle erhöht, so daß  $N_1$  mit  $N_2$  vergleichbar wird, so treten Abweichungen vom Gesetz der verdünnten Lösungen ein, welche in sehr verschiedener Richtung liegen können. Eine große Klasse von Abweichungen (z. B. bei Amalgamen) liegen in dem Sinne, daß die Dampfdruckerniedrigung oder der osmotische Druck größer ist, als es der Zahl der gelösten Moleküle entspricht. Man hat schon lange diese Tatsache dadurch zu erklären gesucht, daß man annahm, die Moleküle 1 seien imstande chemische Verbindungen mit Molekülen 2 einzugehen. Ist das nämlich der Fall, dann wird dadurch die Zahl  $N_2$  verkleinert, während  $N_1$  unverändert bleibt. Es hat sich nur die Natur der Moleküle 1 verändert, was aber für das thermodynamische Verhalten gleichgültig ist. Der Nenner in Gleichung (1) wird also verkleinert und  $\Delta p/p_0$  tatsächlich größer, als man erwarten sollte, wenn keine solchen chemischen Verbindungen existieren würden.

Auch zur Erklärung des Verhaltens konzentrierter Elektrolytlösungen wurde die Hydratationstheorie herangezogen. Allerdings liegen die Abweichungen schon bei verdünnten Elektrolytlösungen in gleichem Sinn, wenn man die gelösten Moleküle unverändert in der Lösung annimmt. Hier erklärte man aber das Größerwerden des osmotischen Druckes seit Arrhenius durch die Annahme der Dissoziation. Dadurch, daß die gelösten Moleküle in Ionen dissoziiert sind, wird die Zahl  $N_1$  erhöht, also im wesentlichen der Zähler in Gleichung (1) vergrößert. Man konnte ferner mit dieser Annahme die elektrische Leitfähigkeit der Elektrolyte als Ionenleitfähigkeit deuten. Nun ist aber andererseits die Dampfdruckerniedrigung kleiner, als es der Konzentration entspricht, die herrschen sollte, wenn alle gelösten Moleküle dissoziiert sind. Man versuchte deshalb zunächst anzunehmen, daß nur ein Teil der Moleküle dissoziiert ist und konnte dann aus den Messungen der Dampfdruckerniedrigung oder der Leitfähigkeit den Dissoziationsgrad berechnen. Bei schwachen Elektrolyten führte das auch zu keinen weiteren Widersprüchen. Bei starken Elektrolyten zeigte sich jedoch die Unstimmigkeit, daß die Werte des Dissoziations-

grades, die man aus verschiedenen experimentellen Daten entnahm, zum Beispiel aus der Messung der Leitfähigkeit und aus den thermodynamischen Daten, nicht übereinstimmten. Zur Klärung dieser Frage führte zuerst Bjerrum<sup>1)</sup> den Gedanken konsequent durch, daß die Abweichungen vom Gesetz der verdünnten Lösungen bei starken Elektrolyten von den elektrischen Kräften herrühren, die die einzelnen Ionen aufeinander ausüben. Hierbei benutzte er die Rechnungen von Milner<sup>2)</sup>, die in neuester Zeit von Debye<sup>3)</sup>, Hückel<sup>4)</sup> und Zwicky<sup>5)</sup> wesentlich genauer durchgeführt worden. Die genannten Autoren nehmen *vollständige Dissoziation* wenigstens in nicht sehr konzentrierten Lösungen an, berücksichtigen aber andererseits die Anziehungskräfte, die die Ionen aufeinander ausüben und die den osmotischen Druck kleiner werden lassen, als es der vollständigen Dissoziation entspricht, wenn keine Anziehungskräfte vorhanden wären. Bjerrum fand aber, daß die Milnerschen Rechnungen allein zur Erklärung der beobachteten Tatsachen nicht genügten. Es gibt Fälle, wo bei steigender Konzentration der osmotische Druck sogar größer wird als man es bei vollständiger Dissoziation erwarten sollte. Zu diesen Fällen gehören gerade die allergewöhnlichsten, zum Beispiel Lösungen starker Elektrolyte in Wasser. Zur Klärung griff Bjerrum wieder auf die alte oben besprochene Annahme zurück. Die Ionen sollen Wassermoleküle anlagern, d. h. mit ihnen irgendwelche chemische Verbindungen eingehen können. Die Ionen sind „hydratisiert“. Wenn nun ein solches Ion  $m$  Wassermoleküle anlagert, so „verschwinden“ nach der Hydratationstheorie  $m \cdot N_1$  Wassermoleküle aus der Lösung; die rechte Seite von Gleichung (1) heißt dann:

$$\frac{N_1}{N_1 + N_2 - mN_1}$$

Man kann dadurch tatsächlich das beschriebene Verhalten der Elektrolyte erklären.

1) N. Bjerrum, Ztschr. f. anorg. Chemie 109. S. 275. 1920; Ztschr. f. El. 24. S. 321. 1918; Proc. VII. Int. Kongreß Appl. Chem. London 1909.

2) P. Milner, Phil. Mag. 23. S. 551. 1912; 25. S. 743. 1913.

3) P. Debye u. E. Hückel, Physikal. Ztschr. 24. S. 185. 1923.

4) E. Hückel, Physikal. Ztschr. 26. S. 93. 1925.

5) F. Zwicky, Physikal. Ztschr. 27. S. 271. 1926.

Hückel findet allerdings, daß ein Teil der Erscheinungen die man früher mit Hilfe der Hydratationstheorie erklärte, durch Berücksichtigung der elektrischen Kräfte ihre Deutung finden können. Trotzdem scheint es so, daß auch er, wenigstens für manche Fälle, ohne die Hydratationstheorie nicht auskommen kann.

Wir wollen uns hier die Frage vorlegen: Was ist eigentlich Hydratation? Wodurch unterscheidet sich ein angelagertes Wassermolekül von einem nicht angelagerten? Wenn man annehmen würde, daß die Kräfte in chemischen Verbindungen von ganz anderer Natur seien als die physikalischen Kräfte, so könnte man die obige Rechnung verstehen. Sind aber die chemischen Kräfte, was wohl heute ziemlich sicher ist, von der gleichen Natur wie die physikalischen, so muß man annehmen, daß diese Kräfte sich, wenn auch mit abnehmender Stärke, sehr weit in die Lösung erstrecken, und man sieht nicht ein, wo die Grenze zwischen angelagerten Wassermolekülen und nicht angelagerten liegt. Dann ist aber auch durchaus nicht klar, auf welche Weise die Modifikation der Gleichung (1), die die Hydratationstheorie anbrachte, zustande kommt. Auch abgesehen von diesem Bedenken erweist sich bei näherem Zusehen die Ableitung von (1) nicht als einwandfrei.

Betrachten wir einen Fall, bei welchem mit Sicherheit eine gewöhnliche chemische Verbindung eintritt. Wir haben flüssiges Brom bei gegebener Temperatur, das einen bestimmten Dampfdruck hat. In diesem lösen wir kolloidales Silber, welches eine, wenn auch kleine Dampfdruckerniedrigung liefert. Nun tritt langsam eine chemische Reaktion ein, das Silber wird in kolloidales  $\text{AgBr}$  verwandelt, ohne daß sich die Teilchenzahl ändert. Auf diesen Vorgang können wir genau die vorige Überlegung anwenden. Es lagern danach die kolloidalen Teilchen ein große Anzahl von Brommolekülen aus der Flüssigkeit an, sie werden gewissermaßen „solvatisiert“, und demnach sollte nach der vorigen Überlegung der Dampfdruck weiter vermindert werden. Man könnte das aber in Zweifel ziehen, da die Natur des flüssigen Brom und die Konzentration des Silbers nicht verändert wird. Es ist das Ziel der folgenden Untersuchung, die Hydratationstheorie zu präzisieren, d. h. anzugeben,

welche physikalischen Verhältnisse vorliegen müssen, damit eine Abweichung vom Gesetz der verdünnten Lösungen im Sinne der obigen Modifikationen der Gleichung (1) herauskommt.

### I. Das Gesetz der verdünnten Lösungen

Zunächst wollen wir klarstellen, wie das Gesetz der verdünnten Lösungen zustande kommt, welche Voraussetzungen darin stecken und wann Abweichungen davon auftreten.

Das genannte Gesetz ist vollständig enthalten in dem Ausdruck für die freie Energie, welcher in der üblichen Form lautet:

$$(2) \quad F = -kT \left( N_1 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_2 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_2} \right) + N_1 f_1 + N_2 f_2.$$

Aus ihm läßt sich das thermodynamische Verhalten der Lösungen vollständig ableiten mittels der Gibbsschen Potentiale, d. h. der Ableitungen von  $F$  nach  $N_1$  und  $N_2$ . Aus ihnen folgen alle Gesetzmäßigkeiten der Lösung. Wollen wir z. B. die Dampfdruckerniedrigung ausrechnen, so bilden wir

$$(3) \quad -\frac{1}{kT} \frac{\partial F}{\partial N_2} = \frac{N_1}{N_1 + N_2} + \frac{N_2}{N_1 + N_2} - 1 + \ln \frac{N_1 + N_2}{N_2} - \frac{f_2}{kT} = \ln \frac{N_1 + N_2}{N_2} - \frac{f_2}{kT}.$$

Diese Größe muß nun beim Verdampfungsgleichgewicht mit der entsprechenden Größe für den Dampf übereinstimmen (das ist der Inhalt der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung). Für diesen ist

$$F_{\text{Dampf}} = -NkT \ln \frac{V}{N} + N C k T$$

also

$$-\frac{1}{kT} \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{\text{Dampf}} = + \ln \frac{V}{N} - C - 1.$$

Gleichsetzen mit (3) ergibt dann bei Berücksichtigung der Gaszustandsgleichung

$$-\ln \frac{p}{kT} = \ln \frac{N_1 + N_2}{N_2} - C'.$$

Für das reine Lösungsmittel fällt das Glied in der Klammer fort. Es ist dehalb  $-\frac{1}{kT} \frac{\partial F}{\partial N_2} = -\frac{f_2}{kT}$ . Rechnet man auch hier den Dampfdruck  $p_0$  aus, so findet man

$$-\ln \frac{p_0}{kT} = -C'$$

und daher

$$\ln \frac{p}{p_0} = \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2}$$

oder

$$-\frac{\Delta p}{p_0} = -\frac{p - p_0}{p_0} = \frac{N_1}{N_1 + N_2}.$$

Wie kommt nun die Gleichung (2) zustande? Wir beginnen mit den beiden letzten Gliedern.

Sie drücken den Anteil der freien Energie aus, der von dem Energieinhalt beim absoluten Nullpunkt und der spezifischen Wärme herrührt. Wie aus (1) ersichtlich ist, soll dieser Anteil proportional der Zahl der Moleküle sein. Gleichung (2) fordert also folgendes:

Vermehrt man die gelösten Moleküle um eine bestimmte Anzahl, so wächst die freie Energie der Lösung um einen dieser Anzahl proportionalen Betrag, unabhängig von der Menge des Lösungsmittels und umgekehrt; vermehrt man das Lösungsmittel um eine bestimmte Anzahl Moleküle, so wächst die freie Energie der Lösung wiederum um einen bestimmten dieser Anzahl proportionalen Betrag, unabhängig von der Zahl der gelösten Moleküle, aber abhängig natürlich von der Natur des Lösungsmittels. Das heißt: die mittlere freie Energie eines gelösten Moleküls ist unabhängig von der Menge des Lösungsmittels und umgekehrt die mittlere freie Energie eines Moleküls des Lösungsmittels ist unabhängig von der Zahl der gelösten Moleküle, wenn man von dem ersten Glied absieht. Wir wollen nun annehmen, daß zwischen den einzelnen Molekülen gewisse Kräfte herrschen, die natürlich grundverschieden sein können, je nachdem, ob es sich um zwei Moleküle der Art 1 und 1 oder 1 und 2 oder 2 und 2 handelt. Soll nun die freie Energie eines Moleküls 1 unabhängig von  $N_2$  sein, so ist dazu notwendig, daß die Umgebung eines Moleküls 1 immer gleich beschaffen ist unabhängig davon, wie groß  $N_2$  ist. Das ist aber im allgemeinen nur der Fall, wenn  $N_2$  so viel größer als  $N_1$  ist, daß in der Umgebung eines Moleküls 1 nur Moleküle 2 vorhanden sind. Denn sonst sind in der Umgebung von 1 auch andere Moleküle 1 zugegen und zwar in einer stark von der Konzentration abhängigen Anzahl.

Man muß aber weiter beachten, daß man nicht ohne

weiteres die freie Energie der Lösung additiv aus den freien Energien der einzelnen Moleküle mit verschiedener potentieller Energie berechnen darf, ohne die Dichteänderungen zu berücksichtigen, die beim Hineinbringen der Moleküle 1 an allen Stellen der Lösung entstehen. Wir nehmen also jetzt an, daß ein Molekül 1 nur von Molekülen 2 umgeben ist (hierbei vernachlässigen wir die selten vorkommenden Fälle, wo ein Molekül 1 in der Nähe eines anderen Molekül 1 sich befindet) und auf diese gewisse Kräfte ausübt. Dadurch wird zunächst die freie Energie eines Moleküls 2, das sich im „Hof“ von 1 befindet, geändert. Das Wort „Hof“ bedeutet dabei, daß das Molekül 2 in dem Bereich der Kräfte des Moleküls sich befindet. Würden wir nun annehmen, daß die freie Energie der anderen Moleküle 2, die sich nicht im Hof eines Moleküls 1 befinden, ungeändert bleibt, und daß im Hof eines Moleküls 1 sich gleichviel Moleküle 2 befinden, unabhängig von der Konzentration, so könnten wir die Änderung der freien Energie der Hofmoleküle, die ja proportional der Zahl der Moleküle 1 ist, zu der freien Energie der Moleküle 1 zählen und unsere Gleichung (1) wäre erfüllt. Aber diese Annahme widerspricht dem thermodynamischen Gleichgewicht. Dieses verlangt nämlich, daß die freie Energie jedes Moleküls derselben Art überall gleich ist. Die durch die Moleküle 1 bewirkte Änderung der freien Energie eines Hofmoleküls wird sich jetzt über sämtliche Moleküle 2 verteilen und die freie Energie jedes Moleküls 2 wird geändert, und zwar erfolgt eine solche Änderung durch jedes anwesende Molekül 1. Die resultierende Änderung der freien Energie, die ein Molekül 2 erleidet, braucht nun an sich nicht proportional  $N_1$  zu sein. Es könnte sein, daß die Änderungen der freien Energie, die von den verschiedenen Molekülen 1 herrühren, sich nicht linear überlagern. Ist das der Fall, so hätten wir eine Abweichung vom Gesetze der verdünnten Lösungen. Wir werden also zu untersuchen haben, wieweit durch die Kräfte zwischen den Molekülen 1 und 2 Abweichungen von diesem Gesetz auftreten können. Es wird sich aber herausstellen (Abschnitt III), daß wenigstens unter den in Betracht kommenden Verhältnissen (konstanter äußerer Druck der Lösung bei mäßigen Konzentrationen) auf diese Weise keine Abweichung zustande kommt.

Nun bleibt noch das eigentlich wesentliche Glied, das Vertauschungsglied  $N_1 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_2 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_2}$ , übrig. Dieses drückt den Anteil der freien Energie der Lösung aus, der von der Verschiedenheit der möglichen Anordnungen der Moleküle herrührt. Es mögen im ganzen  $N_1$  Moleküle der Art 1 und  $N_2$  Moleküle der Art 2 vorhanden sein. Um zu präzisieren, denken wir uns diese in einem einfachen Gitter mit festen Plätzen angeordnet. An Plätzen sind daher im ganzen  $N_1 + N_2$  vorhanden. Dann ist die Zahl der verschiedenen Anordnungen

$$\frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}.$$

(Es werden nur solche Anordnungen als verschieden betrachtet, bei denen zwei Moleküle verschiedener Art vertauscht sind. Auf die Numerierung der einzelnen Moleküle wird also nicht geachtet, wohl aber sind die Moleküle verschiedener Art kenntlich gemacht.) Gemäß dem Boltzmannschen Prinzip enthält dann die Entropie der Lösung ein Glied

$$(4) \quad S_{\text{vert.}} = k \ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}.$$

In der obigen Form des Vertauschungsgliedes steckt aber noch eine sehr wesentliche Voraussetzung. Die Entropie ist nämlich nur dann durch die Formel  $S = k \ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}$  gegeben, wenn alle diese  $\frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}$  Anordnungen gleich wahrscheinlich sind. Das ist aber nur dann der Fall, wenn die Energie aller dieser Anordnungen gleich ist, d. h. wenn die Kräfte zwischen je zwei Molekülen gleich sind, ganz unabhängig davon, welcher Art die Moleküle sind. Sind die Kräfte nicht gleich, so sind auch nicht alle Anordnungen gleich wahrscheinlich.

Aus (4) folgt dann für die freie Energie das Glied

$$F_{\text{vert.}} = - k T \ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}$$

Wendet man nun die Stirlingsche Formel in der üblichen Weise an, so folgt daraus

$$(4a) \quad F_{\text{vert.}} = - k T \left( N_1 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_2 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_2} \right)$$

Ist  $N_1 \ll N_2$ , so kann man den Logarithmus des zweiten Gliedes in (4a) nach Potenzen von  $N_1/N_2$  entwickeln. Im Hinblick auf die spätere Rechnung wollen wir aber etwas anders und umständlicher vorgehen. Wir schreiben:

$$\frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} = \frac{(N_1 + N_2)(N_1 + N_2 - 1)(N_1 + N_2 - 2) \dots (N_1 + N_2 - (N_1 - 1))}{N_1!} \\ = \frac{(N_1 + N_2)^{N_1}}{N_1!} \prod_{\lambda=1}^{N_1-1} \left(1 - \frac{\lambda}{N_1 + N_2}\right).$$

Durch Logarithmieren und Entwickeln ergibt sich daraus:

$$\frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} = N_1 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + \sum_0^{N_1-1} \ln \left(1 - \frac{\lambda}{N_1 + N_2}\right) + N_1 \\ = N_1 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_1 - \sum \frac{\lambda}{N_1 + N_2} \\ = N_1 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_1 - \frac{N_1(N_1 - 1)}{2(N_1 + N_2)}.$$

Man kann dies auch schreiben:

$$(4b) \quad N_1 \ln \frac{\frac{1}{2} N_1 + N_2}{N_1} + N_1$$

wenn man  $N_1 \left(\frac{N_1}{N_2}\right)^2$  neben  $N_1$  vernachlässigt.

Es ergibt sich also noch ein quadratisches Glied in  $N_1$ , welches aber im allgemeinen vernachlässigt wird.

## II. Das Vertauschungsglied bei nicht gleichwahrscheinlichen Anordnungen

Wir haben gesehen, daß das für die verdünnten Lösungen charakteristische Verhalten, wie es sich bei der Dampfdruckerniedrigung in dem Faktor  $\frac{N_1}{N_1 + N_2}$  ausspricht, vom Vertauschungsgliede herrührt. Wenn wir demnach mit der Hydratationstheorie diesen Faktor durch  $\frac{N_1}{N_1 + N_2 - m N_1}$  ersetzen wollen, so werden wir versuchen, im Vertauschungsglied dasselbe zu tun. Dieses wird dann

$$N_1 \ln \frac{N_1 + N_2 - m N_1}{N_1} + (N_2 - m N_1) \ln \frac{N_1 + N_2 - m N_1}{N_2 - m N_1} \\ \cong N_1 \ln \frac{N_1 + N_2 - m N_1}{N_1} + N_1.$$

Tatsächlich findet man dann auf demselben Wege wie S. 633 die von der Hydratationstheorie benutzte Dampfdruckformel. Unsere Aufgabe besteht darin, ein solches Vertauschungsglied abzuleiten. Zu diesem Zwecke gebrauchen wir zunächst eine extreme Idealisierung.

Für die  $N_1 + N_2$ -Moleküle der Lösung sollen wieder im ganzen  $N_1 + N_2$ -Plätze zur Verfügung stehen. Wenn sich aber irgendwo ein Molekül 1 befindet, so wollen wir annehmen, daß in seiner Umgebung  $n$  Plätze für ein zweites Molekül 1 *verbotten* sind. (Natürlich aber nicht für ein Molekül 2.) Es befinden sich dann auf diesen  $n$  Plätzen  $n$  Moleküle 2. Wir fragen, wie groß ist unter diesen Umständen die Zahl der möglichen Anordnungen? Zu diesem Zwecke denken wir uns die Plätze sukzessive von ihren Molekülen besetzt. Wenn noch gar keine Moleküle vorhanden sind, so stehen einem Molekül 1 zunächst alle  $N_1 + N_2$ -Plätze zur Verfügung. Wenn wir jetzt ein zweites Molekül 1 hineinsetzen, so würden diesem  $N_1 + N_2 - 1$ -Plätze zur Verfügung stehen, wenn unser Verbot nicht existieren würde. So aber stehen unserem Molekül nur noch  $N_1 + N_2 - n - 1$ -Plätze zur Verfügung.<sup>1)</sup> Demgemäß ist die Zahl der Anordnungen zunächst für die beiden Moleküle 1

$$(N_1 + N_2)(N_1 + N_2 - n - 1)$$

Dem dritten Molekül stehen dann noch  $N_1 + N_2 - 2(n + 1)$ -Plätze zur Verfügung.<sup>2)</sup> So fahren wir fort bis alle  $N_1$  Moleküle 1 untergebracht sind. Die Moleküle 2 können dann noch auf  $N_2$ !-fache Weise auf die restlichen Plätze verteilt werden. Für die Gesamtzahl der Anordnung ergibt sich so

1) Wir nehmen an, daß die Zahl der Plätze so groß ist, daß wir die Fälle vernachlässigen können, wo ein Molekül am Rande des Gitters sitzt und infolgedessen die Zahl der verbotenen Plätze kleiner als  $n$  ist.

2) Beim dritten Molekül haben wir eigentlich noch folgendes zu beachten: Es wäre möglich, daß die beiden ersten Moleküle zwar nicht *unmittelbar* benachbart, aber doch so benachbart liegen, daß zwischen ihnen nur noch *ein* Platz frei ist. Ist das der Fall, dann sind für das dritte Molekül nur  $2(n + 1) - 1$  [statt  $2(n + 1)$ ]-Plätze verboten, weil der eine Platz zwischen den beiden Molekülen gewissermaßen doppelt verboten ist. Der betrachtete Fall kommt jedoch, wenn die Platzzahl genügend groß und  $N_1 \ll N_2$  ist, so selten vor, daß die dadurch bewirkte Korrektur von kleiner Größenordnung ist, als die beibehaltenen Glieder.

$$\frac{(N_1 + N_2)(N_1 + N_2 - (n+1)) \dots (N_1 + N_2 - \lambda(n+1)) \dots (N_1 + N_2 - (N_1 - 1)(n+1))}{N_1!}$$

(Auch hier sind nur solche Anordnungen als verschieden betrachtet, wo zwei verschiedene Moleküle vertauscht sind.)

Durch Logarithmieren ergibt sich daraus, genau wie bei der Ableitung von (4b)

$$N_1 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_1 + \sum_0^{N_1-1} \ln \left( 1 - \frac{\lambda(n+1)}{N_1 + N_2} \right).$$

Entwickeln wir den Logarithmus, des letzten Gliedes, so wird dieses

$$(5) \quad - \sum \frac{(n+1)\lambda}{N_1 + N_2} = - \frac{(n+1)N_1(N_1-1)}{2(N_1 + N_2)}.$$

Dieses Glied drückt also die Änderung der freien Energie aus gegenüber dem Fall, daß alle denkbaren Anordnungen erlaubt sind. Vernachlässigen wir 1 gegen  $N_1$ , so wird das thermodynamische Potential des Vertauschungsgliedes

$$(6) \quad - \frac{1}{kT} \frac{\partial F}{\partial N_2} = \frac{N_1}{N_1 + N_2} + \frac{(n+1)}{2} \left( \frac{N_1}{N_1 + N_2} \right)^2.$$

Geht man von Formel (5) zum Vertauschungsglied zurück, so kann man dieses schreiben:

$$\begin{aligned} N_1 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_1 - \frac{n+1}{2} \frac{N_1^2}{N_1 + N_2} \\ = N_1 + N_1 \ln \frac{N_1 + N_2 - \frac{n+1}{2} N_1}{N_1 + N_2}. \end{aligned}$$

Es ergibt sich also: Wenn man eine Formel für die Dampfdruckerniedrigung

$$- \frac{\Delta p}{p_0} = \frac{N_1}{N_1 + N_2 - m N_1}$$

so deutet, daß man  $m$  die Zahl der angelagerten Moleküle nennt, so heißt das physikalisch: In der Umgebung dieses Moleküls 1 sind  $n = 2m - 1$  Plätze vorhanden, die nur mit Molekülen des Lösungsmittels, nicht aber mit anderen Molekülen des gelösten Stoffes besetzt werden können. Der Sinn der Hydratation ist also nicht der, daß die „angelagerten“ Moleküle durch bleibende Veränderungen irgendwie vor den anderen Molekülen des Lösungsmittels ausgezeichnet sind und

deshalb nicht gegen andere Lösungsmittelmoleküle ausgetauscht werden können, sondern der, daß sie nicht durch Moleküle des gelösten Stoffes verdrängt werden können.

Es hat natürlich jetzt keine Schwierigkeit, zu dem Fall überzugehen, daß die  $n$  Plätze in der Umgebung eines Moleküls 1 nicht strikt verboten sind, sondern nur eine geringere Wahrscheinlichkeit haben, hervorgerufen durch eine potentielle Energie  $\varepsilon$ . Ist  $\varepsilon_{11}$  die Energie zwischen zwei Molekülen 1 und 1,  $\varepsilon_{12}$  zwischen zwei Molekülen 1 und 2,  $\varepsilon_{22}$  zwischen zwei Molekülen 2 und 2, dann ist  $\varepsilon = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} - 2\varepsilon_{12}$ . Wir haben dann in der bisherigen Rechnung jeweils zuviel Plätze abgezogen; dem zweiten Molekül sind die  $n$  Plätze nicht ganz verboten, sondern der Bruchteil  $e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$  ist ihm noch erlaubt. Für das zweite Molekül 1 wird demnach bei den gleichen Vernachlässigungen wie oben die Zahl der möglichen Plätze

$$\left[ N_1 + N_2 - \left( n \left( 1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \right) + 1 \right) \right].^1)$$

Man sieht daraus, daß das thermodynamische Potential folgende Form annimmt

$$- \frac{1}{kT} \frac{\partial F}{\partial N_2} = N_1 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_1 + \frac{n \left( 1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \right) + 1}{2} \left( \frac{N_1}{N_1 + N_2} \right)^2.$$

Die oben angewandte Methode eignet sich auch zur Berechnung des Einflusses einer endlichen Molekülgröße auf das thermodynamische Verhalten, also zur Berechnung des dem gelösten Stoff zukommenden van der Waalschen  $b$ . Nehmen wir nämlich jetzt an, daß ein Molekül 1 nicht nur einen Platz, sondern  $\nu$ -Plätze einnimmt. Die Gesamtzahl der Plätze, (die auch alle dem ersten Molekül zur Verfügung stehen), ist dann

$$\nu N_1 + N_2.$$

1) Beim dritten Glied haben wir ebenfalls zu beachten, was in der Anmerkung auf S. 638 gesagt wurde. Auch hier wollen wir annehmen, daß die Lösung so verdünnt ist, daß praktisch keine zwei Moleküle 1 nebeneinander liegen. Man könnte eventuell der Ansicht sein, daß dann überhaupt unsere ganze Rechnung sinnlos würde, wenn doch nie zwei Moleküle 1 nebeneinanderliegen. Das ist aber nicht der Fall. Es kommt nicht darauf an, ob tatsächlich Moleküle 1 nebeneinander liegen bzw. wie oft das vorkommt, sondern es kommt darauf an, ob prinzipiell ein solches Nebeneinanderliegen erlaubt ist, d. h. wie viele Anordnungen möglich sind.

Von diesen nimmt das erste Molekül 1 im ganzen  $\nu$  ein. Für das zweite Molekül stehen dann nur noch

$$\nu N_1 + N_2 - \nu$$

Plätze zur Verfügung. Indem man wie bisher fortfährt, erhält man als Gesamtzahl der möglichen Anordnungen

$$\frac{\nu N_1 + N_2 (\nu N_1 + N_2 - \nu) \dots (\nu N_1 + N_2 - \lambda \nu) \dots (\nu N_1 + N_2 - (N_1 - 1) \nu)}{N_1!}$$

Durch Logarithmieren erhält man ganz entsprechend wie bisher

$$(7) \quad N_1 + N_2 \ln \frac{\nu N_1 + N_2}{N_1} - \frac{1}{2} \frac{\nu N_1^2}{N_1 + N_2}.$$

Das thermodynamische Potential wird dann

$$- \frac{1}{kT} \frac{\partial F}{\partial N_2} = \frac{N_1}{\nu N_1 + N_2} + \frac{\nu}{2} \frac{N_1^2}{(\nu N_1 + N_2)^2}.$$

Durch Entwickeln enthält man hieraus:

$$(8) \quad - \frac{1}{kT} \frac{\partial F}{\partial N_2} = \frac{N_1}{N_1 + N_2} - \frac{\nu - 2}{2} \left( \frac{N_1}{N_1 + N_2} \right)^2.$$

Das Vorzeichen der Korrektur ist hier das entgegengesetzte wie im Fall der Hydratation. Der Unterschied ist der, daß dort die von dem Moleküle 1 verbotenen Plätze von Molekülen 2 eingenommen wurden, was hier nicht der Fall ist. Dadurch war bei der Hydratation die Zahl der Plätze für die Moleküle 2 relativ zur Gesamtzahl der Plätze größer als im Fall einer endlichen Molekulargröße. Demnach ist hier die freie Energie des Lösungsmittels höher, die Dampfdruckerniedrigung kleiner als nach dem Gesetz der verdünnten Lösungen.

Wir wollen jetzt noch die allgemeine Formel hinschreiben, wenn das gelöste Molekül  $\nu$  Plätze einnimmt und außerdem  $n$  Plätze in seiner Umgebung für andere Moleküle 1 verboten sind. Das Vertauschungsglied ergibt sich dann durch Kombination der beiden obigen Betrachtungen. Die in  $N_1$  quadratische Korrektur für das thermodynamische Potential wird dann

$$(9) \quad - \left( \frac{N_1}{N_1 + N_2} \right)^2 \frac{\nu - 2 - n}{2}.$$

Die beiden Effekte können sich also gegenseitig kompensieren. Ein großes Molekül, welches  $\nu$  Plätze einnimmt, und das gleichzeitig mit  $\nu - 1$  Plätzen hydratisiert ist, wirkt ebenso wie ein

kleines Molekül, das einen Platz einnimmt und nicht hydratisiert ist. Der Rest des Korrektionsgliedes  $-\frac{1}{2} \frac{N_1^2}{N_1 + N_2}$  rührt, wie S. 637 gezeigt, von der Weiterentwicklung des Vertauschungsgliedes nach Potenzen von  $N_1/N_2$  her.

Hiermit ist auch das in der Einleitung in Zweifel gezogene Verhalten des Bromsilbers klargestellt. Die Überlegung ist tatsächlich auch auf diesen Fall anwendbar, die Bromierung vermindert den Dampfdruck weiter, weil das dadurch aufgenommene Brom nicht durch Silber verdrängt werden kann.

Im nächsten Abschnitt wollen wir uns noch die Frage vorlegen, wieweit die Kräfte zwischen den gelösten Molekülen und dem Lösungsmittel unmittelbar das gewonnene Ergebnis modifizieren können, d. h. ob sie ebenfalls eine Abweichung vom Gesetz der verdünnten Lösungen bedingen. Es wird sich, wie schon erwähnt, herausstellen, daß dies nicht in Betracht kommt.

### III. Der Einfluß der Kräfte

Wir wollen jetzt noch zeigen, wieweit die Kräfte zwischen Molekülen 1 und 2 allein imstande sind, eine Abweichung vom Gesetz der verdünnten Lösungen zu bedingen. Zu diesem Zweck idealisieren wir wieder weitgehend. Wir nehmen an, daß die Moleküle 1 um sich herum eine Kugelschale vom Volumen  $\varphi$  besitzen, derart, daß jedes Molekül, das sich in einer solchen Kugelschale befindet, eine potentielle Energie  $-\varepsilon$  erhält. Wir wollen weiter annehmen, die Zahl der gelösten Moleküle  $N_1$  sei so klein, daß praktisch keine Überdeckungen von solchen Kugelschalen vorkommen. Das Potential innerhalb der Kugeln soll konstant sein, außerhalb dagegen soll kein Potential herrschen. Diese Idealisation ist dann gerechtfertigt, wenn das wirkliche Kraftfeld des Moleküls 1 genügend stark nach außen abnimmt. Dann kann man durch Mittelbildung eine solche Kugelschale, wenigstens in erster Annäherung, abgrenzen.

Um die Verhältnisse genau zu übersehen, wollen wir zur Vereinfachung zuerst den Effekt in Gasen betrachten, also annehmen, daß das Gemisch der Moleküle 1 und 2 ein ideales Gas im Volumen  $V$  bildet und daß die Moleküle ein gegen

das Gesamtvolumen vernachlässigbares Eigenvolumen besitzen. Durch die Anwesenheit der Kugelschale um die Moleküle 1 herum wird die sonst gleichmäßige Verteilung der Moleküle 2 geändert, und zwar werden, wenn die Kräfte des Moleküls 1 anziehend auf 2 wirken, mehr Moleküle 2 in der Kugelschale sein als außerhalb. Die Verteilung stellt sich so ein, daß die freie Energie eines Moleküls 2 innen und außen gleich ist. Es bedeutet  $v_i$  und  $v_a$  das mittlere Volumen, daß einem Molekül 2 ( $1/v$  Zahl der Moleküle in ccm) zur Verfügung steht, wenn es sich in der Kugelschale bzw. außerhalb befindet. Dann ist die mittlere freie Energie (für ein Gas identisch mit dem Gibbsschen Potential) für ein Molekül innerhalb bzw. außerhalb

$$(10) \quad \begin{cases} f_i = -kT \ln v_i - \varepsilon + \text{const}, \\ f_a = -kT \ln v_a + \text{const}. \end{cases}$$

Gleichsetzen ergibt:

$$\frac{v_i}{v_a} = e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

in Übereinstimmung mit dem Boltzmannschen Satz. Bezeichnet  $N = N_1 + N_2$  die Gesamtzahl der Moleküle,  $V$  das Gesamtvolumen und  $V_a$  das nicht von Kugelschalen eingenommene Volumen, so gilt ferner

$$(11) \quad \begin{cases} V = N_1 \varphi + V_a, \\ N_2 = N_1 \frac{\varphi}{v_i} + \frac{V_a}{v_a}. \end{cases}$$

Hieraus folgt

$$v_a = \frac{N_1}{N_2} \varphi \left( e^{+\frac{\varepsilon}{kT}} - 1 \right) + \frac{V}{N_2} = \frac{V}{N_2} \left( 1 + \frac{N_1 \varphi}{V} \left( e^{+\frac{\varepsilon}{kT}} - 1 \right) \right).$$

Somit wird das Gibbssche Potential

$$f_i = f_a = -kT \ln \frac{V}{N_2} - kT \ln \left( 1 + \frac{N_1 \varphi}{V} \left( e^{+\frac{\varepsilon}{kT}} - 1 \right) \right).$$

Durch die Existenz der potentiellen Energie  $-\varepsilon$  wird demnach die freie Energie der Lösung gegenüber dem Fall gleichen Gesamtvolumens ohne potentielle Energie vermindert um

$$\Delta F = -N_2 kT \ln \left( 1 + \frac{\varphi N_1 \alpha}{V} \right)$$

wenn wir die Konstante  $e^{+\frac{\varepsilon}{kT}} - 1$  mit  $\alpha$  bezeichnen.

Entwickelt man den Logarithmus und die  $e$ -Potenz, so findet man als erstes Glied

$$(12) \quad - \frac{q \varepsilon N_1 N_2}{V}.$$

Dieses Glied hat eine sehr einfache Bedeutung. Denken wir uns nämlich die Dichte des Gases 2 überall festgehalten, und bringen wir jetzt unsere Kugeln hinein, so bedeutet dieses Glied die gesamte Änderung der potentiellen Energie (also auch der freien Energie). Wenn sich das thermodynamische Gleichgewicht einstellt, so ändert sich die freie Energie nur noch um Größen höherer Ordnung. Der Ausdruck (12) bedeutet tatsächlich eine Abweichung vom Gesetz der verdünnten Lösung. Der Partialdruck des Gases 2 wird geändert um

$$\Delta p = - N_2 k T \frac{N_1 a}{V^2 \left(1 + \frac{N_1 a}{V}\right)}.$$

Die Änderung hängt natürlich von  $N_1$  ab.

Hierbei ist aber folgendes zu bedenken: Wir haben bei der obigen Betrachtung das Gesamtvolumen konstant gehalten. Denken wir uns aber unser Gasgemisch unter *konstantem äußeren Druck*, so stellt sich das Gleichgewicht so ein, daß der ganze Effekt kompensiert wird. Es wird nämlich

$$\frac{N_2}{V} = \frac{p}{k T}$$

konstant.  $\Delta F$  wird von  $N_2$  überhaupt unabhängig. Bei konstantem Druck ist also keine Abweichung vom Gesetz der verdünnten Lösung vorhanden. Das Gesamtvolumen ändert sich natürlich aus dem Grunde, weil Moleküle der Art 2 in die Kugelschalen gezogen werden.

Dasselbe haben wir zu erwarten, wenn wir zu Flüssigkeiten übergehen. Nur wird hier der Fall konstanten Gesamtvolumens noch viel bedeutungsloser, weil bei Flüssigkeiten nie konstantes Volumen, sondern immer konstanter Druck realisiert ist.

Dabei tritt aber die Schwierigkeit auf, daß wir über das Phasenvolumen von Flüssigkeiten d. h. über ihre freie Energie theoretisch nichts wissen. Wir sind so gezwungen, phänomenologische Begriffe einzuführen. Wir denken uns das flüssige Lösungsmittel, in dem die gelösten Moleküle mit ihren Kugelschalen eingebettet sind. Auch hier besteht der Effekt

darin, daß innerhalb der Kugelschalen eine größere Dichte des Lösungsmittels herrscht als außerhalb. Nur können wir die Dichteänderung nicht statistisch aus Molekulargrößen berechnen wie im Fall der Gase. Um sie zu finden, müssen wir die phänomenologische Kompressibilität des Lösungsmittels einführen. Wir nehmen an, daß diese bei den kleinen Volumänderungen, die in Betracht kommen, konstant sei. Die Kompressibilität ist definiert durch

$$(13) \quad \alpha = - \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p}$$

Wir wollen die rein elastische Arbeit berechnen, die nötig ist, um ein Volumen  $v_0$  um den kleinen Betrag  $\Delta v$  zu komprimieren. Dieser ergibt sich durch Integration zu

$$A = \int_{v_0}^{v_0 - \Delta v} p \, dv = \frac{1}{\alpha} \int_{v_0}^{v_0 - \Delta v} \ln \frac{v}{v_0} \, dv = \frac{1}{\alpha} \left[ (v_0 - \Delta v) \ln \frac{v_0 - \Delta v}{v_0} + \Delta v \right]$$

Für kleine  $\Delta v$  kann man den Logarithmus entwickeln und findet

$$(14) \quad A = \frac{\Delta v^2}{2\alpha v_0}$$

Diese Gleichung entspricht dem Hookeschen Gesetz für elastische Körper.

Um den Betrag  $\frac{\Delta v^2}{2\alpha v_0}$  wird die Energie und also die freie Energie eines Volumteils  $v_0$  geändert, wenn es um  $\Delta v$  komprimiert (oder dilatiert) wird.

Verstehen wir unter  $v_a$  bzw.  $v_i$  das mittlere Volumen ( $1/v$  Zahl der Moleküle pro ccm), das einem Molekül zur Verfügung steht, wenn es sich außerhalb bzw. innerhalb der Kugelschalen befindet, so ändert sich die gesamte Energie der Lösung beim Hineinsetzen der Kugelschalen um

$$(15) \quad \Delta F = N_i \frac{(v_i - v_a)^2}{2\alpha v_0} + N_a \frac{(v_a - v_0)^2}{2\alpha v_0} - \varepsilon N_i$$

denn  $\frac{(v_i - v_0)^2}{2\alpha v_0}$  ist die Arbeit, die erforderlich ist, um ein Molekül, das vor dem Hineinsetzen der Kugeln ein Volumen  $v_0$  hatte, auf das Volumen  $v_i$  zu komprimieren, das es nachher hat. Es gilt ferner wieder Gleichung (11), also

$$v_i = \frac{v_a N_1 \varphi}{v_a N_2 - V + N_1 \varphi}$$

Zur Abkürzung wollen wir setzen

$$v_a = \frac{V}{N} (1 + \delta) = v_0 (1 + \delta).$$

Da die Kompressibilität klein ist, so kann  $\delta$  als klein gegen 1 angesehen werden. Damit wird nach einer leichten Umrechnung

$$(16) \quad 2\alpha \Delta F = \frac{\delta^2 (V - \varphi N_1) V}{V\delta + \varphi N_1} - \frac{V\delta + \varphi N_1}{1 + \delta} \frac{2\varepsilon\alpha}{v_0}$$

Um die freie Energie des Gleichgewichts auszurechnen, setzen wir die Ableitung von  $F$  nach der Variablen  $\delta$  gleich Null. Daraus folgt dann

$$(17) \quad \delta = \frac{\varepsilon\alpha}{v_0} \frac{N_1 \varphi + V\delta}{(1 + \delta)^2 V} + \frac{\delta^2 V}{2\varphi N_1 \left(1 + \frac{V\delta}{N_1 \varphi}\right)}.$$

Wir entwickeln nun  $2\alpha \Delta F$  nach Potenzen von  $\delta$  bis zu den quadratischen Gliedern. Von  $\delta$  selbst berücksichtigen wir nur das erste von  $\delta$  unabhängige Glied. Weiter zu entwickeln hat keinen Sinn mehr, da unsere Ansätze) konstante Kompressibilität usw.) nicht genauer sind. Es wird dann nach Gleichung (16) und (17)

$$(16') \quad \begin{cases} 2\alpha \Delta F = -\frac{2\varepsilon\alpha}{v_0} N_1 \varphi - \frac{2\varepsilon\alpha}{v_0} V\delta + \frac{2\varepsilon\alpha}{v_0} N_1 \varphi \delta + \frac{\delta^2 V^2}{\varphi N_1} \\ \quad \quad \quad - \delta^2 V \end{cases}$$

und

$$(17') \quad \delta = \frac{\varepsilon\alpha}{v_0} \frac{\varphi N_1}{V}.$$

Wenn man für  $\varepsilon$  nach unseren Kenntnissen über die Kräfte zwischen Ionen und Wasser eine obere Grenze berechnet<sup>1)</sup>, so ergibt sich auch die Größenordnung von  $\varepsilon\alpha/v_0$  als klein gegen 1. Somit nimmt  $\Delta F$  im Gleichgewicht folgenden Wert an:

$$(18) \quad 2\alpha \Delta F = -\frac{2\varepsilon\alpha}{v_0} N_1 \varphi - \left(\frac{\varepsilon\alpha}{v_0}\right)^2 \left(N_1 \varphi - \frac{\varphi^2 N_1^2}{V}\right).$$

Auch hier rührt das erste Glied von der Energieänderung her, die eintritt, wenn wir die Kugeln hineinsetzen, bevor sich das thermodynamische Gleichgewicht einstellen kann.

Solange wir  $V$  konstant halten, ergibt schon das erste Glied dieser Formel eine Abweichung vom Gesetz der verdünnten Lösungen. Denn es ist  $\frac{1}{v_0} = \frac{N_2}{V}$ . Bei konstantem  $V$

1) Vgl. z. B. A. Gyemant, Ztschr. f. Phys. 30. S. 240. 1924.

ist also  $\Delta F$  in erster Näherung von dem Produkt  $N_1 \cdot N_2$  abhängig. Halten wir aber  $v_0$  konstant, indem wir den äußeren Druck konstant halten, so kann die erste Näherung allein keine Abweichung vom Gesetz der verdünnten Lösungen geben. Demnach scheint nur das quadratische Glied mit  $\varphi^2 N_1^2 / V$  eine Abweichung, wenn auch nur für das Potential des Stoffes 1, geben zu können. Aber auch dieses Glied verschwindet wieder, wie wir gleich zeigen werden, wenn wir auf konstanten äußeren Druck umrechnen. Das ist auch anschaulich leicht erklärlich. Das Glied  $\left(\frac{s\alpha}{v_0}\right)^2 \frac{\varphi^2 N_1^2}{V}$  ist positiv und rührt von der elastischen Arbeit her, die man leisten muß, um die Moleküle außerhalb der Kugelschalen unter Zug von  $v_0$  auf  $v_a$  zu bringen. (Es ist ja  $v_a > v_0$ .) Wenn wir nun die Zugwirkung aufheben, so wird gerade diese Arbeit wieder gewonnen.

Die Umrechnung auf konstanten Druck gestaltet sich folgendermaßen: Die freie Energie der Lösung ist bei zunächst konstantem Volumen  $V_0$

$$(19) \quad F_L(V_0) = F_R(V_0) + \Delta F$$

[ $F_R(V_0)$  freie Energie des reinen Lösungsmittels beim ursprünglichen Volumen  $V_0$ .] Die freie Energie der Lösung beim Volumen  $V_0 + \Delta V$  ist dann

$$(20) \quad F_L(V_0 + \Delta V) = F_L(V_0) + \left(\frac{\partial F_L}{\partial V}\right)_{V_0} \Delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F_L}{\partial V^2}\right)_{V_0} \Delta V^2.$$

Wir bestimmen nun  $\Delta V$  so, daß der äußere Druck der Lösung beim Volumen  $V_0 + \Delta V$  ebenso groß ist, wie der äußere Druck des reinen Lösungsmittels beim Volumen  $V_0$ . Diesen äußeren Druck wollen wir sogar gleich Null setzen. Es wird dann

$$(21) \quad -p_R(V_0) = \left(\frac{\partial F_R}{\partial V}\right)_{V_0} = 0$$

und

$$(21') \quad -p_L(V_0 + \Delta V) = \left(\frac{\partial F_L}{\partial V}\right)_{V_0 + \Delta V} = \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial V}\right)_{V_0} + \left(\frac{\partial^2 F_R}{\partial V^2}\right) \Delta V = 0$$

also

$$(22) \quad \Delta V = - \frac{\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial V}\right)_{V_0}}{\left(\frac{\partial^2 F_R}{\partial V^2}\right)_{V_0}}$$

$\frac{\partial^2 F_L}{\partial V^2} \approx \frac{\partial^2 F_R}{\partial V^2}$  ist aber nichts anderes als  $1/\alpha V_0$ , wenn  $\alpha$  die Kompressibilität des reinen Lösungsmittel ist. Somit wird nach Gleichung (19), (20), (21) und (22) die Energie noch einmal um den Betrag

$$\Delta' F = -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial (\Delta F)}{\partial V} \right)^2 \cdot \alpha V_0$$

vermindert. Für  $\Delta F$  brauchen wir hierin nur das erste Glied von (16') zu berücksichtigen. Damit wird nach Gleichung (16')

$$\Delta' F = -\frac{1}{2} \frac{s^2 \varphi^2 N_1^2 N_2^2}{V^2} \alpha$$

und

$$2\alpha \Delta' F = -\left(\frac{s\alpha}{v_0}\right)^2 \frac{\varphi^2 N_1^2}{V}.$$

Es ergibt sich somit bei Umrechnung auf konstanten Druck als Gesamtänderung der freien Energie, die durch das Hineinbringen der Kugelschalen bewirkt wird,

$$(23) \quad \Delta F + \Delta' F = -\frac{s\varphi N_1 N_2}{V} - \left(\frac{s\alpha}{V}\right)^2 \frac{N_1 \varphi N_2^2}{2\alpha}.$$

Hierin ist aber

$$V = V_0 (1 + \alpha p),$$

wobei  $N_2/V_0$  durch den äußeren Druck gegeben, daher bei der Differentiation nach  $N_2$  bei konstantem Druck konstant zu setzen ist.

Tatsächlich ergibt sich also keine Abweichung vom Gesetz der verdünnten Lösungen. Durch die Einwirkung der gelösten Moleküle auf das Lösungsmittel läßt sich also rein energetisch die Hydratation nicht erklären. Die Änderung der freien Energie  $\Delta F + \Delta' F$  kann zu den linearen Gliedern in dem Ausdruck Gleichung (2) gerechnet werden. Der Hydratationseffekt beruht lediglich darauf, daß infolge der potentiellen Energie zwischen den gelösten Molekülen und dem Lösungsmittel *nicht mehr alle Anordnungen gleich wahrscheinlich sind*. Sonst spielen die Kräfte zwischen Lösungsmittel und gelösten Molekülen keine Rolle für das Verhalten des Lösungsmittels, während sie den Dampfdruck des gelösten Stoffes natürlich herabsetzen (Verkleinerung von  $f_1$ ). (Die Hydratationswärme läßt sich selbstverständlich nur durch die Kräfte berechnen.)

## II. Teil

## Zur Thermodynamik binärer Gemische

## Einleitung

Das thermodynamische Verhalten eines Systems ist bestimmt, wenn seine Zustandsgleichung bekannt ist. Diese Zustandsgleichung kann nicht aus den allgemeinen Prinzipien der Thermodynamik erschlossen werden, sondern muß aus verfeinerten (molekulartheoretischen) Betrachtungen heraus — häufig in mehr oder weniger willkürlicher Weise — angesetzt werden. Für unser Problem, das Verhalten eines Gemisches zweier neutraler chemisch nicht reagierender Flüssigkeiten, wurden im wesentlichen zwei solche Versuche unternommen. Es möge der Gedankeninhalt der beiden Theorien im folgenden kurz wiedergegeben werden.

Die Dolezaleksche<sup>1)</sup> Theorie geht von dem Gedanken aus, daß ein Gemisch sich als wirkliches „Gemisch“ verhält, das heißt die Komponenten des Gemisches bestehen nebeneinander und unabhängig voneinander, ohne sich zu beeinflussen. Die physikalischen Eigenschaften eines solchen Gemisches setzen sich dann additiv aus denen der Komponenten zusammen. Beispielsweise soll der Dampfdruck eines solchen Gemisches sich linear aus den Dampfdrücken der Komponenten zusammensetzen. (Proportional der Konzentration). Alle diejenigen Gemische, bei denen Einwirkungen der beiden Komponenten aufeinander vorhanden sind, muß Dolezalek als anormal bezeichnen. (Dolezalek ist allerdings der Ansicht, daß Abweichungen von der Linearität schon auf Dissoziationen usw. zurückzuführen sind). Die Erfahrung hat nun gelehrt, daß die meisten Gemische in diesem Sinn anormal sind. Wir werden solche Einwirkungen als normal zulassen. Für den Grenzfall, wo die Einwirkungen verschwinden, wird natürlich die Dolezaleksche Theorie richtig sein.

Im Gegensatz dazu steht die Theorie von van der Waals.<sup>2)</sup>

1) F. Dolezalek, *Ztschr. f. phys. Chem.* **26**. S. 31. **64**. 727. **71**. 191. **83**. 41. **95**. 585; vgl. auch den Bericht von Timmermanns in *Journ. de Chim. Phys.* **19**. S. 169. 1921.

2) Vgl. z. B. G. C. Schmidt, *Ztschr. f. phys. Chem.* **99**. S. 71; van der Waals-Kohnstamm, *Lehrbuch der Thermodynamik*, Teil II oder den Bericht von Timmermanns, a. a. O.

Van der Waals steht auf dem Standpunkt, daß ein Gemisch als ein neues physikalisches Individuum zu betrachten sei, als eine neue Flüssigkeit mit zunächst unbekannten Eigenschaften. Für diese neue Flüssigkeit setzt nun aber van der Waals die Gültigkeit seiner Zustandsgleichungen wie für eine einfache Flüssigkeit voraus. Er gelangt so zu der Definition einer Größe  $p_c$ , das ist der Dampfdruck (gegeben durch die Zustandsgleichung) einer Flüssigkeit, welche dieselben Werte der charakteristischen Konstanten  $a$  und  $b$  hat. Um die Aufgabe vollständig zu lösen, muß noch angegeben sein, wie sich die Konstanten dieser fingierten Flüssigkeit aus den entsprechenden Konstanten der reinen Komponenten berechnen lassen. (Mit Einführung einer neuen für das betreffende Gemisch charakteristischen Konstanten). Die große Kompliziertheit dieser Theorie gestattet kaum quantitative Resultate zu ziehen. Van der Waals begnügt sich damit, nur qualitativ die möglichen Fälle festzustellen. (In guter Übereinstimmung mit der Erfahrung). Um zu einfachen Gesetzen zu gelangen, muß er die unbekannte Größe  $p_c$  in den Gleichungen stehen lassen.

Im folgenden soll nun versucht werden, auf einem anderen, einfacheren und physikalisch anschaulicheren Weg das Problem zu lösen. Wir werden uns insofern auf den van der Waalschen Standpunkt stellen, als wir auch das Flüssigkeitsgemisch als „neues physikalisches Individuum“ betrachten, bzw. Einwirkungen der Komponenten des Gemisches aufeinander zulassen. Als anormal werden wir ein Gemisch erst dann bezeichnen, wenn durch den Mischungsvorgang die chemische Beschaffenheit einer Komponente verändert wird, beispielsweise wenn, wie bei Wasser häufig vorher getrennte Moleküle sich zu einem Komplex assoziieren. Es wird sich dann herausstellen, daß das ganze Verhalten unseres Systems vollständig durch eine einzige Größe, die Mischungswärme, bestimmt ist, die hier eine vollkommen analoge Rolle spielt, wie die Verdampfungswärme in der Theorie der einheitlichen Flüssigkeiten.

Es ist im allgemeinen einfacher die Zustandsgleichung nicht in der gewöhnlichen Form  $p = f(v, T)$  zu benutzen, sondern in der sogenannten kanonischen Form, wo eine der charakteristischen thermodynamischen Funktionen für jede

Phase als Funktion der zugehörigen Variablen ausgedrückt wird (z. B. die Entropie, oder die freie Energie).

Wir werden die Plancksche Funktion  $\Phi$  benutzen, und unsere Aufgabe besteht darin, diese Funktion für alle Phasen des Systems zu bestimmen. Wir betrachten zunächst vollkommen mischbare Flüssigkeiten, und haben dann zwei Funktionen  $\Phi^1$  und  $\Phi^2$  zu berechnen, wobei  $\Phi^1$  sich auf die flüssige Phase,  $\Phi^2$  sich auf die Dampfphase bezieht. Handelt es sich um teilweise mischbare Flüssigkeiten, so kommt noch eine dritte Funktion  $\Phi^3$  hinzu, die sich auf die zweite flüssige Phase bezieht.

### § 1. Statistische Ansätze

Die Plancksche Funktion  $\Phi$  ist definiert durch die Beziehung  $\Phi = S - \frac{U + pV}{T}$ . Für den Dampf werden wir die idealen Gasgesetze voraussetzen, so daß also  $\Phi^2$  als bekannt anzusehen ist. Für die Flüssigkeit kann  $pV$  vernachlässigt werden. Es bleibt also nur noch  $U$  und  $S$  für die Flüssigkeit zu bestimmen. Ferner sei die Temperatur so hoch gewählt, daß Quantenabweichungen von den klassischen Gesetzen nicht auftreten. Mangels einer kinetischen Theorie der Flüssigkeiten müssen wir für die Energie den gleichen Ansatz machen, wie für feste Körper:

$$(1) \quad U = U_0 + 3NkT.$$

Um endlich noch zu einem Ansatz für  $U_0$  zu gelangen, betrachten wir ein möglichst einfaches Modell für das Flüssigkeitsgemisch. Wir nehmen an, daß die Moleküle in der Flüssigkeit in Form eines kubischen Gitters angeordnet seien. Für die temperatur-unabhängige potentielle Energie  $U_0$  sollen nur die Kraftwirkungen zweier unmittelbar benachbarter Moleküle aufeinander maßgebend sein. Es wirken also auf ein Molekül nur die 6 am nächsten benachbarten Moleküle (gleichgültig, welcher der beiden Komponenten des Gemisches das Molekül angehört). Für eine jede solche Kombination zweier Moleküle setzen wir nun eine bestimmte Energie an. Es kommen dreierlei Kombinationen vor:

1. Zwei Moleküle derselben Sorte, und zwar der Sorte  $a$  liegen nebeneinander (Energie  $u_a$ ).

2. Zwei Moleküle der Sorte  $b$  liegen nebeneinander (Energie  $u_b$ ).

3. Zwei Moleküle verschiedener Sorte liegen nebeneinander (Energie  $u_{a,b}$ ).

Es wird dann:

$$U = \alpha u_a + \beta u_b + \gamma u_{a,b}.$$

Die Koeffizienten  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  geben an, wie oft die entsprechenden Kombinationen in dem betrachteten Gitter vorkommen. Diese Koeffizienten wollen wir nun bestimmen.

Die Verteilung der Moleküle sei schon die wahrscheinlichste. Greifen wir dann irgendein Molekül aus dem Gitter heraus, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß dieses ein Molekül der Sorte  $a$  ist  $= \frac{N_a}{N_a + N_b} \cdot N_a$  bedeutet die gesamte Anzahl der Moleküle der Sorte  $a$ . Greifen wir noch irgendein zweites von den 6 dem ersten benachbarten Molekülen heraus, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß dieses eines der Sorte  $a$  bzw.  $b$  ist  $\frac{6N_a}{N_a + N_b}$  bzw.  $\frac{6N_b}{N_a + N_b}$ . Die Wahrscheinlichkeit einer Kombination  $a - a$  ist also  $\frac{3N_a^2}{(N_a + N_b)^2}$ , da wir ja bei unserer Betrachtung jede Kombination doppelt gerechnet haben, wenn es sich um Kombinationen der ersten beiden Klassen handelt. Für die Koeffizienten  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  ergibt sich sofort

$$\alpha = \frac{3N_a^2}{N_a + N_b}, \quad \beta = \frac{3N_b^2}{N_a + N_b}, \quad \gamma = \frac{6N_a N_b}{N_a + N_b}.$$

Führen wir statt der  $N$  die Konzentrationen ein und setzen

$$\frac{N_a}{N_a + N_b} = x, \quad \frac{N_b}{N_a + N_b} = 1 - x, \quad N_a + N_b = N,$$

so ergibt sich

$$(2) \quad U_0 = 3N(u_a x^2 + u_b(1-x)^2 + 2u_{a,b}x(1-x)).$$

Nun ist aber  $-3N(u_a + u_b - 2u_{a,b}) = \lambda_{a,b}$  nichts anderes als die Mischungswärme beim absoluten Nullpunkt und bei unendlicher Verdünnung; denn beim Lösungsvorgang von einem Mol des Stoffes  $a$  in einer unendlichen Menge von  $b$  wird gerade die Energie von  $3N$  Bindungen  $a - a$  und von  $3N$  Bindungen  $b - b$  frei, dafür die Energie von  $6N$  Bindungen  $a - b$  gebunden. Andererseits ist  $-3Nu_a = \lambda_a$  die Verdampfungswärme des Stoffes  $a$ . Also ist

$$(3) \quad U_0 = \lambda_{a,b}x(1-x) - \lambda_a x - \lambda_b(1-x)$$

$\lambda_{ab} x(1-x)$  ist die Mischungswärme bei der beliebigen Konzentration  $x$ .

Hieraus sieht man, daß unser Ansatz viel allgemeiner ist, als es der Ableitung entspricht. Z. B. erkennt man sofort, daß dasselbe herauskommt, wenn nicht nur die 6 benachbarten Moleküle, sondern außerdem die zwölf im Abstand  $\varepsilon\sqrt{2}$  befindlichen wirken, wenn  $\varepsilon$  der Abstand der 6 am nächsten benachbarten ist. Überhaupt wird unser Ansatz allgemein gelten, wenn die Wirkungen auf jedes Molekül nur von dem Ort und der Art der benachbarten abhängen, und die Energie sich additiv aus den Energien dieser „Bindungen“ zusammensetzt.

Die Entropie  $S$  setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Der erste Teil rührt von der Vertauschbarkeit der Moleküle her und ist

$$(4) \quad S_1 = -k(N_a \ln x + N_b \ln(1-x))$$

Der zweite Teil rührt von den spezifischen Wärmen her. Um ihn zu berechnen, müßten wir das Produkt aller Eigenschwingungen unseres Körpers bilden. Wir würden für das Gemisch jedoch — wenn wir wieder das Modell des dreidimensionalen Gitters benutzen wollten — auf große mathematische Schwierigkeiten stoßen. Wir kommen einfacher zum Ziele, wenn wir unsere Flüssigkeit durch ein Kontinuum approximieren. Hierfür liefert die Debyesche Theorie den fertigen Wert der Entropie

$$(5) \quad S_2 = 3Nk \ln \frac{c T \varepsilon}{q}$$

wobei  $c$  eine universelle Konstante,  $q$  die Schallgeschwindigkeit der betreffenden Flüssigkeit,  $\varepsilon = \sqrt[3]{\frac{V}{N}}$  der mittlere Molekülabstand bedeutet. Wir haben nur noch nötig,  $\varepsilon/q$  für das Gemisch zu berechnen. Das kann aber auf Grund eines eindimensionalen Modells, das leicht zu behandeln ist, geschehen. Um unsere Überlegungen nicht zu unterbrechen, wollen wir hier die fertige Formel benutzen, und die Rechnungen im Anhang durchführen.

Es ergibt sich

$$\frac{q}{\varepsilon} = \left(\frac{q_a}{\varepsilon_a}\right)^x \cdot \left(\frac{q_b}{\varepsilon_b}\right)^{1-x}$$

$\varepsilon_a q_a$  usw. sind die entsprechenden Größen im einheitlichen Körper. Dann wird

(6)  $S = S_1 + S_2 = -k (N_a \ln x + N_b \ln(1-x)) + N_a k_a + N_b k_b$ .  
 $k_a, k_b$  sind Konstante der einheitlichen Komponenten, die noch in bestimmter Weise von der Temperatur abhängen. Die Plancksche Funktion läßt sich dann sofort angeben:

$$(7) \quad \begin{cases} \frac{1}{k} \Phi^1 = - (N_a \ln x + N_b \ln(1-x)) + N_a k_a + N_b k_b \\ \quad + \frac{N}{kT} (\lambda_{ab} x(1-x) - \lambda_a x - \lambda_b(1-x)) + 3N. \end{cases}$$

Für die Dampfphase läßt sich  $\Phi^2$  ebenfalls sofort angeben (da die idealen Gasgesetze gültig sein sollen). Bezeichnen wir mit  $y$  die Konzentration des Stoffes  $a$  im Dampf, so wird

$$(8) \quad \frac{1}{k} \Phi^2 = - (N_a \ln y + N_b \ln(1-y)) + N_a q_a + N_b q_b - N \ln q.$$

Die  $q$  hängen nur von den Stoffen und  $T$  ab. Die  $N$  beziehen sich natürlich auf den Dampf.

Zu unserem Ansatz für die Energie ist noch folgendes zu bemerken. Der Ansatz erfordert, daß die Mischungswärme unabhängig davon ist, ob man ein Mol des Stoffes  $a$  in einer unendlichen Menge von  $b$  löst, oder ein Mol  $b$  in einer unendlichen Menge  $a$ . Zweitens ist die Mischungswärme unabhängig von der Temperatur. Beide Forderungen sind aber in der Natur nicht streng erfüllt. Der Grund liegt nicht in dem Ansatz für  $U_0$  sondern darin, daß wir den temperaturabhängigen Bestandteil der Energie  $= 3NkT$  gesetzt haben, die spezifische Wärme also konstant. Dieser Umstand wird bei den späteren Betrachtungen noch eine Rolle spielen.

Wir sind nun so weit, daß wir die thermodynamischen Methoden anwenden können um zu den uns interessierenden Gesetzen zu gelangen.

## § 2. Ableitung der Dampfdruckformeln

Wir haben lediglich das allgemeine Gleichgewichtsprinzip der Thermodynamik anzuwenden. Dieses sagt aus, daß im Falle des Gleichgewichts die thermodynamischen Potentiale eines jeden Stoffes in allen Phasen gleich sind. Die thermodynamischen Potentiale sind definiert als Ableitungen der Funktion  $\Phi$  nach den Molekülzahlen. Wir haben 4 Ausdrücke zu bilden:

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{k} \frac{\partial \Phi^1}{\partial N_a} = \mu_a^1 = -\ln x + \kappa_a + \frac{\lambda}{kT} (1-x)^2 \\ \frac{1}{k} \frac{\partial \Phi^1}{\partial N_b} = \mu_b^1 = -\ln(1-x) + \kappa_b + \frac{\lambda}{kT} x^2 \\ \frac{1}{k} \frac{\partial \Phi^2}{\partial N_a} = \mu_a^2 = -\ln y + \varphi_a - \ln p \\ \frac{1}{k} \frac{\partial \Phi^2}{\partial N_b} = \mu_b^2 = -\ln(1-y) + \varphi_b - \ln p \end{array} \right.$$

Die Konstanten  $\lambda_a \dots$  sind dabei mit den Konstanten  $\cdot k_a, k_b$  zu  $\kappa_a, \kappa_b$  vereinigt worden, und für  $\lambda_{ab}$  wurde der Kürze halber  $\lambda$  geschrieben. Es muß dann

$$(10) \quad \mu_a^1 = \mu_a^2 \quad \mu_b^1 = \mu_b^2$$

sein.

$\mu$  ist eine quadratische Funktion von  $x$ . Unter den vielen willkürlichen Ansätzen, die schon für  $\mu$  gemacht worden sind, befindet sich auch dieser, von Kuenen einmal benutzt, ohne daß er jedoch theoretische Anhaltspunkte hatte, noch eine physikalische Bedeutung den Konstanten beilegte. Geprüft wurde der Ansatz von van der Waals in dem Falle von Schwefelsäure-Wasser, und, da dieses Gemisch sich sicherlich anormal verhält, nicht bestätigt.

Die Gleichgewichtsbedingungen (10) liefern zwei Gleichungen für die Variablen  $x, y, p, T$ . Wir können zunächst  $y$  eliminieren und gewinnen so  $p$  als Funktion von  $x$  für jedes vorgegebene  $T$ . Faßt man  $\kappa$  und  $\varphi$  zu  $p_a, p_b$  zusammen, so gewinnt man durch delogarithmieren und addieren endlich, wenn man alles auf ein Mol bezieht

$$(11) \quad p = p_a x e^{-(1-x)^2 \frac{\lambda}{RT}} + p_b (1-x) e^{-x^2 \frac{\lambda}{RT}}.$$

Durch Einsetzen der Werte  $x=0$  und  $x=1$  erkennt man (natürlich auch durch Verfolgung unserer Ableitung), daß  $p_a, p_b$  nichts anderes ist als der Dampfdruck des Stoffes  $a$  bei der Temperatur  $T$ .

Die Partialdrucke erhält man, indem man  $p$  eliminiert. Es folgt für das Verhältnis der Partialdrucke

$$(12) \quad \frac{p_a}{p_b} = \frac{y}{1-y} = \frac{x}{1-x} \frac{p_a}{p_b} e^{-\frac{\lambda}{RT} (1-2x)}$$

Wir haben also sowohl den gesamten Druck, als auch die Partialdrucke als Funktion von  $x$  und  $T$  gewonnen. Man sieht,

daß die Dampfdruckkurven vollkommen durch die Dampfdrucke der reinen Komponenten und die Mischungswärme bestimmt sind. Hier erhellt die große Einfachheit gegenüber der van der Waalschen Theorie. Unsere Formel stimmt mit der van der Waalschen in der Abhängigkeit von  $x$  überein, wenn man für  $p_c$  eine entsprechend einfache Abhängigkeit von  $x$  voraussetzt. Setzt man aber für  $p_c$ , den Druck „des einheitlich gedachten Gemisches“, den Wert aus der van der Waalschen Zustandsgleichung und für die Konstanten, die aus kinetischen Betrachtungen folgenden Werte ein, so resultiert eine vollkommen unübersichtliche Abhängigkeit von  $x$ .

Aus unserer Gleichung folgt ferner, daß der Dampfdruck linear von  $x$  abhängt, sobald  $\lambda = 0$  wird. Es besteht also nicht der geringste Grund, aus einer Abweichung von der Linearität auf ein anormales Verhalten des Gemisches zu schließen, wie es Dolezalek tat. Schließlich folgt noch aus der Partialdruckgleichung der Satz, daß die Partialdrucke sich wie die Dampfdrucke der reinen Komponenten verhalten, wenn  $x = \frac{1}{2}$  wird (Satz 1).

Bevor wir die weitere Diskussion unserer Gleichungen vornehmen, wollen wir zunächst noch die Verhältnisse bei teilweise mischbaren Flüssigkeiten untersuchen.

### § 3. Teilweise mischbare Flüssigkeiten. Kritischer Entmischungspunkt

Sind die beiden Komponenten des Gemisches nicht vollkommen mischbar, so bilden sich zwei flüssige Phasen, die beide im allgemeinen beide Komponenten enthalten. Das Gleichgewicht der drei Phasen ist bestimmt durch die vier Gleichungen

$$(13) \quad \begin{cases} \mu_a^1 = \mu_a^2 = \mu_a^3 \\ \mu_b^1 = \mu_b^2 = \mu_b^3 \end{cases}$$

$\mu_a^1$  und  $\mu_a^2$  sind durch (9) angegeben.  $\mu_a^3$  ist der Form nach identisch mit  $\mu_a^1$ . Nur ist  $x$ , die Konzentration der einen flüssigen Phase, durch die Konzentration der andern flüssigen Phase, die wir mit  $z$  bezeichnen wollen, zu ersetzen. Wir besitzen vier Gleichungen für die 5 Variablen  $x, y, z, p, T$ . Nehmen wir zunächst auf den Dampf keine Rücksicht, so bestehen die beiden Gleichungen

$$(14) \quad \mu_a^1 = \mu_a^3 \quad \mu_b^1 = \mu_b^3,$$

durch welche  $x$  und  $z$  als Funktion von  $T$  vollständig bestimmt ist. Die Gleichungen (14) geben also für jede Temperatur die Mischbarkeit unseres Systems an.

Beim Verändern der äußeren Bedingungen (der unabhängigen Variablen) eines Systems kann es vorkommen, daß zwei Phasen identisch werden. Die Punkte in denen dies geschieht, heißen kritische Punkte. Für uns kommen zwei kritische Punkte in Betracht:

1. Eine der beiden flüssigen Phasen wird mit der Dampfphase identisch.

2. Die beiden flüssigen Phasen werden identisch.

Der erste Fall kommt natürlich auch bei einfachen Flüssigkeiten vor. (Gewöhnlicher kritischer Punkt). Uns interessiert vor allem der zweite Fall. (Kritischer Entmischungspunkt).

Der kritische Entmischungspunkt ist dadurch bestimmt, daß in ihm die erste und die zweite Ableitung von  $\mu$  nach der Zusammensetzung verschwindet. Es ist dabei gleichgültig, ob man  $\mu_a$  oder  $\mu_b$  nimmt. Also sind die Bedingungen für den kritischen Entmischungspunkt:

$$(15) \quad \frac{\partial \mu_a^1}{\partial x} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 \mu_a^1}{\partial x^2} = 0$$

(wir wählen  $\mu_a^1$ , weil wir  $x$  und  $T$  als unabhängige Variable gewählt haben). Wir haben somit 2 Gleichungen zur Bestimmung von  $x$  und  $T$  im kritischen Punkt.

Aus (9) und (15) folgt

$$-\frac{1}{x} - \frac{2\lambda}{RT}(1-x) = 0 \quad \frac{1}{x^2} + \frac{2\lambda}{RT} = 0,$$

oder

$$(16) \quad x_k = \frac{1}{2} \quad T_k = -\frac{\lambda}{2R}.$$

Aus diesen Gleichungen lassen sich zahlreiche wichtige Schlüsse ziehen: Die Konzentration der beiden Komponenten ist im kritischen Punkt gleich. Nach Satz 1 verhalten sich also im kritischen Punkt die Partialdrucke wie die Dampfdrucke der reinen Komponenten. Es möge bemerkt werden, daß Herzfeld für Mischkristalle gefunden hat, daß  $x_k$  in der Nähe von  $\frac{1}{2}$  liegt. (Nicht genau).

Die kritische Temperatur ist in äußerst einfacher Weise

aus der Mischungswärme berechenbar. Sie erhält einen positiven Wert nur dann, wenn  $\lambda$  negativ ist. Nun wird aber nachher gezeigt werden, daß  $T_k$  immer ein oberer kritischer Punkt ist, d. h. für  $T > T_k$  tritt vollständige Mischbarkeit, für  $T < T_k$  Entmischung ein. Es folgt also aus (16) der Satz: Ist die Mischungswärme positiv, so sind die Flüssigkeiten bei allen Temperaturen vollständig mischbar. (Satz 2).

Man kann (16) dazu benutzen um statt  $\lambda$  die kritische Temperatur  $T_k$  in die Gleichungen einzuführen. Aus  $\frac{\lambda}{R T}$  wird dann  $-\frac{2 T_k}{T}$ . Z. B. kann man dies in den beiden Gleichungen (14) tun, welche die Mischbarkeit bestimmen. Man erhält dann:

$$(17) \quad \begin{cases} \ln x + \frac{2 T_k}{T} (1-x)^2 = \ln z + \frac{2 T_k}{T} (1-z)^2 \\ \ln(1-x) + \frac{2 T_k}{T} x^2 = \ln(1-z) + \frac{2 T_k}{T} z^2 \end{cases}$$

Da sich die Konstanten  $x$  auf beiden Seiten in (9) wegheben, so kommt in diesen Gleichungen nichts anderes vor, als das Verhältnis  $T/T_k$ . Es folgt der Satz: Drückt man die Temperatur in Einheiten der reduzierten Temperatur  $T/T_k$  aus, so ist die Mischbarkeit eine universelle Funktion dieser reduzierten Temperatur. (Unabhängig von der Natur des Gemisches. *Gesetz der korrespondierenden Zustände*). (Satz 3.)

Diese Tatsache kann dazu dienen, die Gleichungen (17) wesentlich zu vereinfachen.

Die Gleichungen (17) werden natürlich durch den Ansatz  $x = z$  gelöst (vollständige Mischbarkeit). Uns interessieren hauptsächlich die Lösungen, wo dies nicht der Fall ist. Nun ist wegen Satz 3 keine Komponente vor der andern ausgezeichnet (etwa durch individuelle Stoffkonstanten). Soll trotzdem  $x \neq z$  sein, so ist das nur möglich, wenn  $x = 1 - z$ , d. h. die Mischbarkeitskurve symmetrisch zu  $x = \frac{1}{2}$  liegt. Die Gleichungen (17) werden dann

$$(18) \quad \ln \frac{1-x}{x} = \frac{2 T_k}{T} (1-2x)$$

Der Dreiphasendruck, das ist der Dampfdruck bei Koexistenz der drei Phasen ergibt sich durch Kombination von (18) mit (11).

(18) ist eine einfache transzendente Gleichung, die sich auf graphischem Weg leicht lösen läßt. Man setzt

$$\ln \frac{1-x}{x} = \alpha - \frac{2T_k}{T}(1-2x) = \beta$$

und sucht den Schnittpunkt der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kurven auf.

Trägt man die so erhaltenen Punkte in einem  $x - T$  Diagramm auf, so erhält man die ausgezogene Kurve in Fig. 5, die den typischen Verlauf der bekannten Mischbarkeitsdiagramme zeigt. Die Temperatur ist in Bruchteilen der kritischen Temperatur aufgetragen. Die Kurve gilt für alle normalen Gemische. Teilweise Mischbarkeit tritt also nur für  $T < T_k$  ein.

Die Theorie liefert lediglich einen oberen kritischen Entmischungspunkt, während in der Natur (allerdings nicht so häufig) untere kritische Punkte bekannt sind. Überlegen wir uns einmal anschaulich, wodurch die Mischung zustande kommt.

Mischung tritt dann ein, wenn die freie Energie des Gemisches kleiner ist, als die freie Energie der beiden Komponenten. Die freie Energie setzt sich nun aus 3 Teilen zusammen: 1.  $U_0$ , 2. dem Teil, der von der Vertauschbarkeit der Moleküle herrührt, 3. dem Teil, der von den spezifischen Wärmen herrührt. Die beiden letzten Teile sind für hohe Temperaturen proportional der Temperatur. Der zweite Teil ist immer „mischungsfreundlich“, weil durch den Mischungsvorgang das System an Ungeordnetheit zunimmt. Der Einfluß von  $U_0$  kann verschieden sein, je nach dem Vorzeichen von  $\lambda$ . Für den dritten Teil hatten wir den gewöhnlichen klassischen Ansatz gemacht. Dieser setzt voraus, daß die Bewegung der Moleküle in einfachen quasielastischen Schwingungen besteht. Dann wird die spezifische Wärme unabhängig vom Stoff und der Temperatur. Macht man diesen Ansatz, so sieht man aus (5) und (6), daß dieser Bestandteil ohne Einfluß auf die Mischbarkeit ist. Nimmt nun  $U_0$  bei der Mischung zu ( $\lambda = 0$ ) so ist der erste Bestandteil mischungsfeindlich. Da aber  $U_0$  temperaturunabhängig ist, die beiden andern Teile aber proportional  $T$ , so gibt es ein Gebiet, wo der erste Bestandteil überwiegt, also keine Mischung eintritt.

Bei steigender Temperatur muß auf jeden Fall der zweite Bestandteil überwiegen, also Mischung eintreten (oberer kritischer Punkt). Ist der erste Bestandteil auch noch mischungsfreundlich, so tritt immer Mischung ein (Satz 2).

Nun ist aber der Ansatz für die spezifischen Wärmen sicher nicht richtig. Die spezifische Wärme der Flüssigkeiten ist weder von  $T$  noch vom Stoff unabhängig (von Quantenabweichungen ganz abgesehen). Beim Mischen wird also außer der durch  $U_0$  verschuldeten Wärmetönung noch eine von  $T$  abhängige Wärmetönung hinzutreten. Ferner aber kann die Abweichung von dem Werte  $3k$  der spezifischen Wärme zur freien Energie einen mischungsfreundlichen Bestandteil beitragen, der mit steigender Temperatur sinkt (oder einen mit steigendem  $T$  steigenden mischungseindlichen). Auf diese Weise kann auch ein unterer kritischer Punkt zustande kommen, der sich jedoch mit unsern Mitteln nicht berechnen läßt.

Die Überlegung zeigt, daß wir nur erwarten dürfen, im großen und ganzen die Verhältnisse richtig wiedergegeben zu haben. Hiermit ist die vollständige Theorie im Rahmen der Voraussetzungen geleistet.

#### § 4. Vergleich mit der Erfahrung

##### 1. Der Verlauf der Dampfdruckkurven

Die Figg. 1, 2 und 3 zeigen den Verlauf der Dampfdruckkurven bei einigen Gemischen. Die gestrichelten Kurven

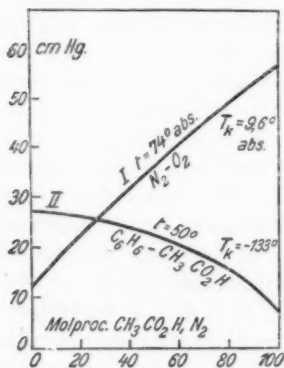


Fig. 1

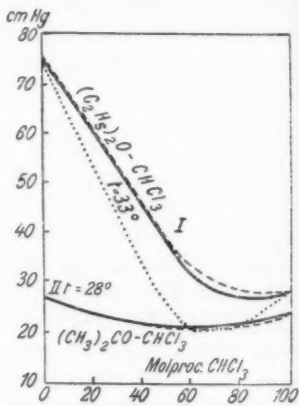


Fig. 2

geben nach den Zahlenangaben von Landolt-Börnstein den experimentellen Verlauf wieder, die ausgezogenen Kurven den

theoretischen nach Formel 11 und 12, wenn man  $\lambda$  aus einem Werte der experimentellen Kurve berechnet, die punktierten Kurven, wenn das thermochemisch gemessene  $\lambda$  benutzt wird. Man sieht, daß die theoretischen Kurven überall den richtigen Verlauf zeigen, und auch quantitativ recht gut stimmen, am

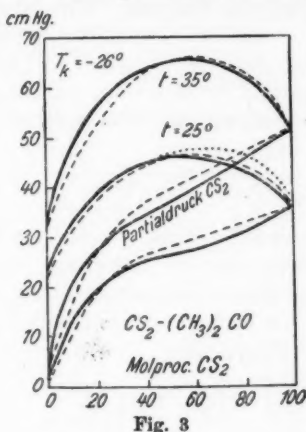


Fig. 3

besten natürlich da, wo die Kurven von der geraden Form wenig abweichen, also bei kleinem  $\lambda$  oder großem  $T$  (verglichen mit  $T_k$ ). In Fig. 1 ist überhaupt keine Abweichung merklich.

Die berechneten Werte von  $\lambda$  und daraus nach (16) von  $T_k$  sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 1

	$\lambda$ thermochem. experimentell	$\lambda$ aus der Dampf- druckkurve	$T_k$
Benzol-Essigsäure . . .	{ - 450 - 540	- 560 cal	- 133°
Schwefelkohlenstoff-Aceton	- 1800	- 985	- 26°
Äthyläther-Chloroform . .	{ + 2100 + 2010	+ 854	unbegrenzt mischbar
Stickstoff-Sauerstoff . . .	-	- 38,5	9,6° abs.
Aceton-Chloroform . . .	{ + 1900 + 1100	+ 468	unbegrenzt mischbar

Die berechneten Mischungswärmen stimmen dem Vorzeichen und der ungefähren Größe nach mit den (ziemlich un-

genauen) Messungen überein (die alle bei Zimmertemperatur gemacht sind, während unsere Angaben für den absoluten Nullpunkt gelten).

Wir wollen noch einige allgemeine Angaben über den Verlauf der Dampfdruckkurven machen. Vor allem sind die Maxima und Minima von Interesse. Wir haben nur zu bilden:

$$(19) \quad \frac{\partial p}{\partial x} = \left( 2x(1-x) \frac{\lambda}{RT} + 1 \right) \left( p_a e^{-\frac{(1-x)^2 \lambda}{RT}} - p_b e^{-\frac{x^2 \lambda}{RT}} \right).$$

Setzt man *erstens* den zweiten Faktor = 0, und ersetzt  $\lambda$  nach (16) durch  $T_k$  so folgt

$$(20) \quad x_m = \frac{1}{2} - \frac{T}{4T_k} \ln \frac{p_a}{p_b}.$$

Das ist auch derselbe Wert, der aus der Bedingung folgt, daß der Dampfdruck dann ein Extremum wird, wenn Dampf und Flüssigkeit die gleiche Zusammensetzung haben ( $x = y$  in Gleichung (12)). Wir bilden noch die zweite Ableitung  $\partial^2 p / \partial x^2$  an der Stelle des Extremums:

$$\left( \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \right)_m = \left( 2x(1-x) \frac{\lambda}{RT} + 1 \right) \left( 2p_a \frac{\lambda}{RT} (1-x) e^{-\frac{(1-x)^2 \lambda}{RT}} + 2p_b \frac{\lambda}{RT} x e^{-\frac{x^2 \lambda}{RT}} \right).$$

Ist  $\lambda > 0$  so handelt es sich stets um ein Minimum. Ist  $\lambda < 0$ , so handelt es sich um ein Maximum, wenn die erste Klammer positiv ist, d. h. wenn

$$\frac{T_k}{T} < \frac{1}{4x_m(1-x_m)};$$

der Bruch rechts ist immer  $\geq 1$ . Also wird die Bedingung verschärft:  $\frac{T_k}{T} < 1$ , und es handelt sich dann um ein Maximum, wenn wir uns im Gebiet der vollständigen Mischbarkeit befinden. Man kann also allgemein sagen: Die Dampfdruckkurve vollständig mischbarer Flüssigkeiten läuft im wesentlichen (in der Umgebung des Extremums) konvex nach unten, wenn die Mischungswärme positiv ist, und konvex nach oben, wenn die Mischungswärme negativ ist.

Gelegentlich ist es von Interesse zu wissen, wie hoch man die Temperatur wählen muß, damit das Extremum verschwindet. Man erhält sofort:

$$(21) \quad T > \frac{|\lambda|}{R \left| \ln \frac{p_a}{p_b} \right|}$$

Hierbei hängen natürlich  $p_a$  und  $p_b$  noch von der Temperatur ab.

Die Fig. 5 hat noch ein anderes Interesse. Nach Versuchen von Konowalow<sup>1)</sup> wird das Maximum, wenn man sich der kritischen Mischungstemperatur nähert, immer mehr von folgender Form  $\frown$ . Die Figur zeigt deutlich das Breiterwerden des Maximums mit sinkender Temperatur (die Temperatur ist von der kritischen nicht sehr weit entfernt).

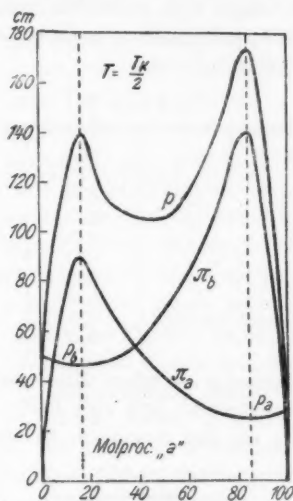


Fig. 4

Die übrigen Extrema der Dampfdruckkurven erhält man, wenn man in (19) zweitens den ersten Faktor = 0 setzt. Es wird dann

$$x = \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{T}{T_k}}$$

Man sieht, daß  $x$  nur dann reell wird, wenn  $T < T_k$ , also im Gebiet teilweiser Mischbarkeit. Diese Extrema liegen bereits

1) D. Konowalow, Ann. 10. S. 360. 1903.

im instabilen Gebiet, wie Fig. 4 zeigt. Die Kurven sind mindestens von da ab instabil, wo die Partialdrucke größer werden als die Dampfdrucke ihrer reinen Komponenten.

## 2. Die Mischbarkeit und der kritische Punkt

Zunächst prüfen wir das Gesetz, wonach  $x = \frac{1}{2}$  ist. Es wurden (wie auch bei den Dampfdruckkurven) nur Systeme verwendet, die nicht Wasser als einen Bestandteil enthalten (wegen des anormalen Verhaltens von Wasser, Dipole). Das Gesetz wurde, wie Tab. 2 zeigt, in einigen Fällen gut bestätigt, in einigen Fällen zeigen sich größere Abweichungen. Um die Frage endgültig zu entscheiden, müßten noch umfassendere Messungen zur Verfügung stehen.

Tabelle 2

Stoff	$x_k$	
Hexan-Methylalkohol . . . . .	0,53	Es sind immer die Konzentrationen angegeben, die größer als $\frac{1}{2}$ sind
Hexan-Phenol . . . . .	0,53	
Heptan-Phenol . . . . .	0,55	
Oktan-Phenol . . . . .	0,57	
Hexan-Nitrobenzol . . . . .	0,57	
Phenol-Isopentan . . . . .	0,58	
Schwefelkohlenstoff-Methylalkohol	0,62	
Resorcin-Benzol . . . . .	0,67	

Der Zusammenhang zwischen Mischungswärme und kritischem Entmischungspunkt ließ sich leider nicht prüfen, da naturgemäß gerade bei den Systemen, wo der kritische Punkt

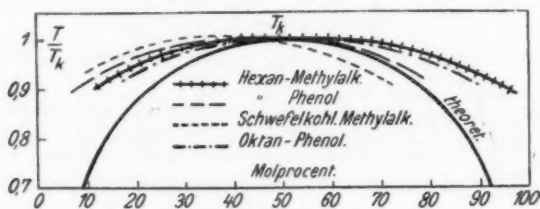


Fig. 5

bei gewöhnlichen Temperaturen liegt, die Dampfdruckkurven nicht gemessen sind. Wohl aber ließ sich die Frage nach der Mischbarkeit bei einigen Systemen prüfen. Das Ergebnis zeigt Fig. 5.

Wie man sieht, sind die Abweichungen ziemlich groß, und zwar durchweg so, daß die theoretische Kurve eine bessere Mischbarkeit zeigt, als die experimentellen. Zu genaueren Prüfungen reichen die Messungen bei weitem nicht aus. Die Kurven sind immer nur in der Nähe des kritischen Punktes gemessen, der weitere Verlauf also unsicher. Aber eine interessante Tatsache läßt sich doch an Fig. 5 erkennen. Verschiebt man nämlich die experimentellen Kurven so, daß ihr Maximum genau bei  $x = \frac{1}{2}$  liegt, so lassen sie sich untereinander ziemlich genau zur Deckung bringen (Gesetz der korrespondierenden Zustände).

Die Abweichung von der theoretischen Kurve scheint also überall gleicher Natur zu sein. Jedenfalls aber liefert die Theorie den richtigen Typus der Kurve.

In der vorliegenden Theorie der binären Gemische wurde der Einfluß vernachlässigt, der gerade in dem ersten Teile dieser Arbeit (Theorie der Hydratation) als der allein wesentliche bezeichnet wurde: nämlich der Einfluß, der dadurch auf das Vertauschungsglied in dem Ausdruck für die freie Energie ausgeübt wird, daß nicht mehr alle Anordnungen der Moleküle in dem gedachten Raumgitter gleich wahrscheinlich sind. Es hat keine Schwierigkeit, die Theorie dahin zu verallgemeinern. Es kommt uns jedoch nicht darauf an, eine der Erfahrung sich möglichst eng anschließende Zustandsgleichung zu erhalten, sondern es ist der Zweck unserer Untersuchung, die einzelnen Einflüsse, die zu einer Abweichung von dem Gesetz der verdünnten Lösungen führen, getrennt zu erhalten, und zu zeigen, wozu die physikalisch durchsichtigsten und einfachsten Annahmen führen. Zustandsgleichungen, die sich enger an die Erfahrung anschließen und die mehr thermodynamisch empirisch abgeleitet wurden, sind von der van der Waalsschen Schule<sup>1)</sup> und anderen<sup>2)</sup> angegeben worden. Diese Zustandsgleichungen sind aber meist kompliziert oder molekulartheoretisch undurchsichtig.

1) Van der Waals-Kohnstamm, Lehrbuch der Thermodynamik 2. Bd.

2) Vgl. z. B. auch R. Lorenz, Die Naturwissenschaften 14. Heft 5, S. 81 und andere Arbeiten.

## Anhang

## Die Schallgeschwindigkeit in Gemischen

Wir haben noch eine Formel abzuleiten, nach der man die Schallgeschwindigkeit in Gemischen aus den Schallgeschwindigkeiten der einheitlichen Körper berechnen kann. Wir können uns dabei auf ein sehr schematisches Modell beschränken, weil der dadurch begangene Fehler in gleicher Weise auch bei der Berechnung der Schallgeschwindigkeit einheitlicher Körper begangen wird. Haben wir es mit einer nichttreibenden Flüssigkeit zu tun, so existieren nur longitudinale Schwingungen. Es genügt, ein eindimensionales Modell zu betrachten. Wir nehmen an, die Moleküle seien auf einer unendlichen Geraden in dem konstanten Abstand  $\varepsilon$  angeordnet, und die Kräfte zwischen je zwei Molekülen seien elastisch (proportional der Entfernung aus der Ruhelage jedes der beiden Moleküle). Für ein solches System von elastisch gekoppelten Massenpunkten haben Born und Kármán<sup>1)</sup> die Ansätze geliefert. Wir haben nur diese Ansätze zu verallgemeinern.

Die Differentialgleichung des  $n$ -ten Massenpunktes lautet dann, wenn wir mit  $\xi_n$  die Verrückung des  $n$ -ten Massenpunktes aus der Gleichgewichtslage und mit  $\alpha_{n+1}^n$  den Koeffizienten der elastischen Kraft zwischen dem  $n$ -ten und  $n+1$ -ten Massenpunktes bezeichnen

$$(1) \quad m_n \ddot{\xi}_n = \alpha_{n+1}^n \xi_{n+1} + \alpha_{n-1}^n \xi_{n-1} - \xi_n (\alpha_{n-1}^n + \alpha_{n+1}^n)$$

Als Lösung dieser Differentialgleichung machen wir den Ansatz ( $\lambda$  Wellenlänge,  $a_n$  Amplitude)

$$(2) \quad \xi_n = a_n e^{i\left(\nu t + \frac{2\pi n \varepsilon}{\lambda}\right)} = a_n e^{i(\nu t + n\varphi)}$$

Bis jetzt gelten die Überlegungen für jede beliebige Anordnung der Moleküle. Für das Folgende wollen wir voraussetzen, daß die Verteilung der Moleküle die wahrscheinlichste sei. Nun ist aber die wahrscheinlichste Verteilung lediglich dadurch festgelegt, daß angegeben ist, wie oft zwei ungleichartige Moleküle nebeneinander liegen (vgl. § 1). Alle Verteilungen, die diesen Bedingungen genügen, sind physikalisch

1) M. Born und Th. v. Kármán, Phys. Ztschr. 1912. S. 297; vgl. auch O. Stern, Ann. d. Phys. 51. S. 237. 1916.



Det. hat symmetrisch zur Hauptdiagonalen konjugiert komplexe Glieder, Hauptdiagonale reell.) Eine solche Gleichung hat  $k$  reelle Wurzeln. Es existieren also  $k$  verschiedene Frequenzen. Doch brauchen wir diese nicht einzeln zu kennen, wir brauchen nur das Produkt aller  $\nu^2$ . Dieses ist aber wieder einer Determinante  $k$ -ten Grades gleich, die sich aus (4) sofort bilden läßt, indem man die Glieder mit  $\nu^2$  wegläßt. Die so entstandene Determinante läßt sich durch fortgesetztes Entwickeln nach Unterdeterminanten ausrechnen. Man erhält so das Produkt aller  $\nu^2$

$$(5) \quad \prod_{\substack{i=k \\ \nu_i^2=1}}^i \nu_i^2 = \prod_{i=1}^{i=k} \frac{\alpha_i + 1}{m_i} 2(1 - \cos k\varphi)$$

In einem aus zwei Komponenten bestehenden Gemisch kommen dreierlei  $\alpha$  vor:  $\alpha_a$ ,  $\alpha_b$ ,  $\alpha_{ab}$ . Unsere Beziehungen werden aber sehr wesentlich vereinfacht, wenn wir für  $\alpha_{a,b}$  eine einfache Voraussetzung machen. Wir setzen

$$(6) \quad \alpha_{ab} = \sqrt{\alpha_a \alpha_b}.$$

Begründet kann der Ansatz damit werden, daß er bei allen einfachen Kraftgesetzen gültig ist, z. B. wenn  $\alpha$  proportional ist der Masse jedes der beiden Moleküle. Natürlich müßte man dann auch  $\nu_{ab} = \sqrt{\nu_a \nu_b}$  setzen, was scheinbar im Widerspruch steht mit § 1. Hier, bei der Berechnung der Schallgeschwindigkeit handelt es sich aber um ein ganz anderes Problem, als bei den thermodynamischen Betrachtungen. Wir benutzen hier ein ganz anderes Modell und setzen voraus, daß die so gefundene Beziehung auch für alle anderen Modelle gültig bleibt.

Ferner wollen wir die Wellenlänge immer groß gegen die Periodenlänge wählen, was wegen der Beschränktheit von  $k$  immer möglich ist. Setzt man dann (6) in (5) ein, entwickelt den  $\cos$  und bezeichnet mit  $c_a$ ,  $c_b$  die Konzentrationen, so erhält man

$$(7) \quad \prod \nu_i^2 = \left(\frac{\alpha_a}{m_a}\right)^{c_a k} \left(\frac{\alpha_b}{m_b}\right)^{c_b k} \frac{4\pi^2 \varepsilon^2 k^2}{\lambda^2}.$$

Zunächst betrachten wir den Spezialfall, daß alle Moleküle gleichartig sind, dann hindert uns nichts,  $k = 1$  zu setzen. Wir bekommen dann

$$(8) \quad \nu^2 = 4\pi^2 \frac{\varepsilon^2}{\lambda^2} \frac{\alpha}{m}, \quad q = \varepsilon \sqrt{\frac{\alpha}{m}}.$$

Es hindert natürlich auch nichts, die Periode willkürlich auf zwei zu vergrößern. Man bekommt dann

$$\nu_1^2 \nu_2^2 = \frac{16\pi^2 s^2}{\lambda^2} \left( \frac{\alpha}{m} \right)^2.$$

Diese willkürliche Vergrößerung der Periode kann selbstverständlich auf die Schallgeschwindigkeit keinen Einfluß haben. Also muß

$$(9) \quad \nu_2^2 = 4 \frac{\alpha}{m}.$$

Die zweite Frequenz, die nur durch Vergrößerung der Periode hinzugekommen ist, ist aber von ganz anderer Größenordnung als die Schallfrequenz (da  $\frac{s}{\lambda} \ll 1$ ), vor allem unabhängig von  $\lambda$ . Diese Schwingung zweiter Art besteht in

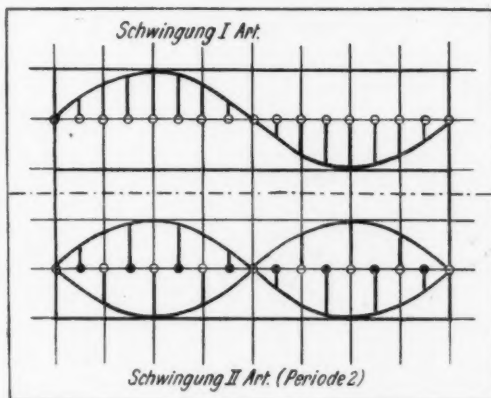


Fig. 6 u. 7

einem Gegeneinanderschwingen der Moleküle, so daß jedes zweite Molekül fast die gleiche Phase hat, zwei aufeinanderfolgende, aber ein Phasendifferenz von etwas mehr als  $\pi$ . Zur Veranschaulichung diene Fig. 6 und 7. I entspricht der Schallfrequenz Formel (8), II der schnellen Frequenz Formel (9).

Uns interessiert die Frequenz erster Art. Natürlich ist diese auch in einem Gemisch von der gleichen Größenordnung wie in einem einheitlichen Körper. Alle übrigen  $k - 1$  Schwingungen sind von der zweiten Art. Diese

Schwingung erster Art muß selbstverständlich auch unabhängig von der Periodenlänge sein. (Sie ändert sich bei geringen Konzentrationsänderungen, die schon große Änderung der Periodenlänge herbeiführen können, wenig.) Diese Bedingungen kann man dahin zusammenfassen:

Der Ausdruck von  $\nu^2$  enthält als Faktor

1. die Größe  $\epsilon^2/\lambda$ ,
2. ein Produkt  $\alpha/m$ , und zwar so, daß die Summe der Exponenten gleich eins wird.

Außerdem wird:

3.  $\nu^2$  unabhängig von  $k$  selbst.
4.  $\nu^2$  für  $c_a = 1$  identisch mit (8).

Nach diesen Bedingungen läßt sich der Ausdruck für  $\nu^2$  leicht angeben, es muß sein:

$$\nu^2 = \left( \frac{\alpha_a}{m_a} \right)^{c_a} \left( \frac{\alpha_b}{m_b} \right)^{c_b} \frac{4\pi^2 \epsilon^2}{\lambda^2}$$

oder

$$(10) \quad \frac{q}{\epsilon} = \left( \frac{q_a}{\epsilon_a} \right)^{c_a} \left( \frac{q_b}{\epsilon_b} \right)^{c_b}$$

also tatsächlich die Gleichung (6) des § 1.

Zum Schluß möchte ich meinen beiden hochverehrten Lehrern, den Herren Geh. Sommerfeld und Prof. Herzfeld für reiche wertvolle Ratschläge, letzterem außerdem noch für die Anregung zu dieser Arbeit meinen wärmsten Dank aussprechen.

#### Zusammenfassung

##### I. Teil

Die Moleküle des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes werden als in einem Gitter angeordnet betrachtet. Die Abweichung vom Gesetz der verdünnten Lösungen im Sinne der Hydratation kommt dadurch zustande, daß in der Umgebung eines gelösten Moleküls eine Anzahl von Plätzen für andere gelöste Moleküle verboten oder durch Kräfte unwahrscheinlich gemacht sind, nicht aber für Moleküle des Lösungsmittels. Die Moleküle des Lösungsmittels in der Umgebung des gelösten Moleküls sind durch keine bleibenden Änderungen von den anderen ausgezeichnet. Die Kräfte zwischen gelösten

Molekülen und Lösungsmittel haben auf das Verhalten des Lösungsmittels keinen direkten Einfluß, sondern bewirken nur, daß die Gleichwahrscheinlichkeit der Anordnungen gestört ist.

## II. Teil

Die Moleküle werden ebenfalls in einem Gitter angeordnet. Es wird je ein Ansatz gemacht für die gegenseitige potentielle Energie zwischen je zwei Molekülen. Es wird gefragt, wie oft es vorkommt, daß zwei Moleküle der gleichen bzw. verschiedener Art nebeneinander liegen. Dann folgt auf einfachem thermodynamischem Weg das gesamte Verhalten der Mischung. Es werden einfache Beziehungen für den Dampfdruck und die Mischbarkeit abgeleitet. Diese werden mit der Erfahrung verglichen. Den Anhang bildet eine Untersuchung über die Eigenschwingungen eines Gemisches, die für die spezifische Wärme notwendig ist.

(Eingegangen 7. Mai 1926)

---

## 2. *Kathodenzerstäubungsprobleme;* *von Artur v. Hippel*

(I. Mitteilung)

(Hierzu Tafel XI bis XV)

**Über die Natur und den Ladungszustand der bei Kathodenzerstäubung  
emittierten Metallteilchen<sup>1)</sup>**

### 1. Vorbemerkung

Schon vor etwa 70 Jahren entdeckte Plücker (1) die kathodische Zerstäubung von Metallen im Glimmstrom, vor etwa 35 Jahren (2) begann man der quantitativen Seite des Vorgangs stärkere Aufmerksamkeit zu schenken, und seit jener Zeit beschäftigen sich über sechzig Arbeiten mit den physikalischen Bedingungen der Erscheinung und den erzielten Zerstäubungsprodukten. Trotzdem liegt der eigentliche Mechanismus der Kathodenzerstäubung noch fast völlig im Dunkeln, und mit empirischen Rezepten sucht man bis in die jüngste Zeit hinein (3, 4) zu technisch einwandfreien Metallspiegeln zu gelangen, da sich aus den Meßergebnissen keine tieferen Gesetzmäßigkeiten erschließen ließen.

Diese Sachlage ist um so unbefriedigender, je mehr die Forschung Interesse an der Untersuchung dünnster Materialschichten gewinnt. Was nützt hier die vielfach bequeme Herstellungsmethode durch Zerstäubung, wenn man die ursprünglichen Bausteine nicht kennt, aus denen sich eine Zerstäubungsschicht bildet, und daher außerstande ist, ein vom Massivzustande des Metalles abweichendes Verhalten wirklich zu deuten. Im Empfinden dieses Mangels an einer experimentell gestützten Theorie, die den Zerstäubungsvorgang beherrscht und die Zerstäubungsprodukte in ihrem Aufbau erklärt, ist die vorliegende Arbeit als erste einer Reihe von Untersuchungen entstanden.

<sup>1)</sup> Vorgetragen in der Sitzung des Gauvereins Thüringen—Sachsen—Schlesien d. D. Phys. Ges. in Jena am 31. Mai 1926.

## 2. Die bisherigen Kenntnisse von den Zerstäubungspartikeln

Die Frage nach der *Größe* der im Glimmstrom kathodisch herausgeschleuderten Metallteilchen hat man bislang experimentell durch Untersuchung des entstehenden Niederschlages zu beantworten unternommen. Beobachtungen im Ultramikroskop (5, 6, 7) zeigen, daß in der Ölimmersion Teilchengrößen innerhalb des ganzen Sichtbarkeitsbereiches der Submikronen, d. h. von etwa  $5\ \mu\mu$  bis  $500\ \mu\mu$ , vorkommen. Zu einen Wert von etwa  $100\ \mu\mu$  führen Berechnungen von Houllé-vigue (8), die sich auf Beobachtung der Partikelanzahl nach Entwicklung des Niederschlages in Quecksilberdampf sowie auf Messung des Schichtwiderstandes als Funktion der Dicke stützen. Aus solchen Befunden jedoch auf die Teilchengröße in der Entladungsbahn rückzuschließen, scheint unmöglich; auch für atomar kondensierende Partikeln muß als Durchgangsstadium bis zur Bildung massiver Schichten der kolloidale und mikrokristalline Zustand in Frage kommen, ganz abgesehen davon, daß die Anwendung der geschilderten Untersuchungsmethoden völlig unkontrollierbare Strukturänderungen herbeiführen kann.

Zu der Frage nach dem *Ladungszustand* der emittierten Partikeln haben eine große Anzahl Autoren Stellung genommen, teilweise auf Grund hypothetischer Überlegungen, teilweise gestützt auf indirekte experimentelle Beobachtungen wie: Starke Bestäubung der Anode oder Kathode, Abhängigkeit der Beschlagsdichte vom Kraftlinienzug und Glimmlicht usw. Direkte Versuche zur Bestimmung der Teilchenladung stammen von Houlléville (9) und neuerdings von Knoll (10); leider wurde bei diesen mit undefinierten Betriebsbedingungen bzw. unsauberen Gasbedingungen gearbeitet. Sekundäre Erscheinungen elektrischer und chemischer Natur treten aber, wie der Verfasser an anderer Stelle an Hand eines größeren experimentellen Materials näher zeigen wird, derart leicht bei der Kathodenzerstäubung auf, daß nur ganz einwandfreie Vorbedingungen den primären Effekt zu messen gestatten.<sup>1)</sup> So wird der Wider-

1) Einen Beweis für solche Sekundärvorgänge liefert auch die eben erschienene interessante Untersuchung von Güntherschulze (Ztschr. f. Phys. 36. S. 563. 1926), deren Meßergebnisse sich wohl noch in anderem Sinne, als es dort geschehen, deuten lassen. Es wird darauf in der angekündigten Arbeit näher eingegangen werden.

spruch in den bisherigen Beobachtungen — die Mehrzahl der Autoren neigt dazu, einen negativen Ladungszustand der Partikeln anzunehmen, während ein kleinerer Teil an positive Ionen glaubt (vgl. Literatur bei Knoll (10) — verständlich, zugleich aber auch wird keiner der widerstreitenden Ansichten überwiegende Beweiskraft zuzusprechen sein.

### 3. Prinzip einer neuen, direkten Meßmethode der Teilchengröße

Aus der Kritik an den bisher vorliegenden Arbeiten folgt die Forderung nach einer Untersuchungsmethode, welche den Metallstaub noch während seines Fluges zwischen Kathode und Auffangplatte zur Größenmessung bringt. Diese läßt sich durch folgende Überlegung gewinnen:

Bei der Frage nach der Teilchengröße handelt es sich eigentlich nur um die Alternative: „Atom“ oder „Nichtatom“, denn im zweiten Falle wird *keine definierte* Partikelgröße zu erwarten sein, sondern eine in *weitem Größenintervall* verteilte Folge von Brocken des Kathodenmaterials, ausgeschleudert durch einen elektrisch eingeleiteten Zerreißvorgang des Metalls. Hierbei könnten natürlich gewisse Häufungsstellen in der Größe der Trümmer auftreten, hervorgerufen durch die kristallinen Eigenschaften der zerstäubenden Elektrode; das oben erwähnte bisherige Beobachtungsmaterial ließe sich in dieser Richtung deuten. Abgesehen von dieser Nebenfrage läßt sich die Problemstellung aber dahin präzisieren, die experimentelle Methode auf den *quantitativen* Nachweis des Auftretens oder Fehlens *atomarer* Effekte zu gründen.

Damit ist der Weg zum Einschlagen einer *spektroskopischen* Untersuchungsmethode gegeben: In der Glimmentladung müssen die Zerstäubungspartikeln mit Elektronen und Ionen zusammenstoßen, dadurch, falls es sich um Atome handelt, Anregung erfahren und — vor allen Dingen ihre Resonanzlinien — emittieren.<sup>1)</sup> Gelingt es, die Resonanzlinien des Kathodenmetalles *direkt vor*

1) Der Nachweis des Auftretens von Metalllinien in der Paschen'schen Hohlkathode (11) ist nicht mit diesem möglichen Effekt zu identifizieren, da es sich dort — ebenso wie in früheren Beobachtungen von W. Wien (12) und J. Stark (13) — um einen groben Verdampfungsmechanismus handeln kann und die beobachtete Serienemission auf die allernächste Umgebung der Kathode beschränkt scheint.

der Auffangplatte des Zerstäubungsbeschlages außerhalb des Kathodendunkelraumes nachzuweisen, so ist damit die Möglichkeit einer atomaren Natur der Teilchen bewiesen, Gewißheit jedoch läßt sich nur durch eine neue Methode der „quantitativen spektroskopischen Dampfdruckmessung“ und ihren Vergleich mit einer unabhängig davon aus der Beschlagsdichte zu entnehmenden Kontrolle erlangen.

#### a) Die spektroskopische Dampfdruckmessung

Das Prinzip der Methode ist, die Intensität zweier Spektrallinien verschiedener Elemente unter gleichen Anregungsverhältnissen miteinander quantitativ zu vergleichen, und bei bekannter Atomzahl  $N$  des einen Elementes daraus die Atomzahl  $N'$  des andern, also den unbekannten Dampfdruck, zu ermitteln. Welche Gesichtspunkte hierbei zu beachten sind, ergibt die folgende Überlegung:

Die Emissionsintensität einer Spektrallinie drückt sich quantentheoretisch (14) durch die Beziehung aus:

$$(1) \quad J_c = h \cdot \nu_{ik} N_k (a_{k-i} + b_{k-i} \cdot \varepsilon_{ik})$$

wobei  $N_k$  die Anzahl der im Anregungszustand  $k$  befindlichen Atome,  $\nu_{ik}$  den Quantensprung zum Grundzustand  $i$ ,  $a_{k-i}$  die spontane Übergangswahrscheinlichkeit und  $b_{k-i}$  die durch die Anregungsquelle erzwungene zusätzliche Übergangswahrscheinlichkeit bedeuten.  $N_k$  hängt wieder mit der Gesamtzahl  $N$  der gleichartigen Atome in der Form zusammen:

$$(2) \quad N_k = N \cdot g_k \cdot f(k)$$

$g_k$  drückt das Quantengewicht des  $k$ -ten Zustandes,  $f(k)$  die Anregungswahrscheinlichkeit aus. Die Größen  $g_k$ ,  $a_{k-i}$  und  $b_{k-i}$  sind von den Anregungsbedingungen unabhängig, solange nicht durch starke elektrische Felder usw. die Zahl der vorher zulässigen Bahnen erweitert wird oder eine neue Möglichkeit strahlungsloser Übergänge, etwa durch Stöße zweiter Art, auftritt. Da  $b_{k-i}$  ferner mit der Anregungswahrscheinlichkeit  $b_{i-k}$  übereinstimmt, ist in allen normalen Fällen kleiner Energiedichte  $\varepsilon_{ik}$  im Strahlungsraum, d. h. für  $N_k \ll N$ , die erzwungene Emission gegenüber der spontanen zu vernachlässigen.

So folgt als Intensitätsverhältnis der Emission zweier Spektrallinien nach (1) und (2):

$$(3) \quad \frac{J_e}{J_{e'}} = \frac{\nu_{ik} \cdot g_k \cdot a_{k-i}}{\nu_{i'k'} \cdot g_{k'} \cdot a_{k'-i'}} \cdot \frac{N}{N'} \cdot \frac{f(k)}{f(k')}$$

wobei  $N = N'$  wird, wenn es sich um dasselbe Element handelt.

Betrachtet man das Intensitätsverhältnis zweier Spektrallinien benachbarter Frequenz im Temperaturgleichgewicht, so gilt nach der Boltzmannschen Statistik näherungsweise:  $f(k) = f(k')$ . Entsprechend wird sich eine *größenordnungsmäßige* Gleichheit der Anregungswahrscheinlichkeiten derselben Linien bei Anregung durch Elektronenstoß ergeben, falls es sich um Linien *desselben Termtyps* und *homologer Elemente* handelt und um *Elektronengeschwindigkeiten*, die im Mittel die *Anregungsspannung* der betrachteten Linien *erheblich überschreiten*, so daß die Differenz der beiden Anregungsspannungen dagegen nicht ins Gewicht fällt. Treffen diese Voraussetzungen zu und ist ferner dafür gesorgt, daß bei der Anregung durch Elektronenstoß die Quantengewichte und Übergangswahrscheinlichkeiten in dem oben besprochenen Sinne ungeändert bleiben, so gilt:

$$(4) \quad \left( \frac{J_e}{J_{e'}} \right)_{\text{Temp.}} = \left( \frac{J_e}{J_{e'}} \right)_{\text{Stoß}} = C \cdot \frac{N}{N'}$$

Die Konstante  $C$  kann demnach aus dem Intensitätsverhältnis der Emission der beiden Spektrallinien im Temperaturgleichgewicht oder einer gleichwertigen Messung der Absorption, der anormalen Dispersion oder Magnetorotation (14) entnommen werden. Läßt sich außerdem das Intensitätsverhältnis der beiden Spektrallinien messen und die Atomzahl pro Volumeneinheit  $N$  für das eine Element angeben, so ist die Atomzahl  $N'$ , also *der gesuchte Dampfdruck des zweiten Elementes, bestimmt*.

In dem zur Diskussion stehenden Fall der Kathodenzerstäubung lassen sich alle für die Gültigkeit von (4) gemachten Voraussetzungen erfüllen: *Als homologe Elemente mit Resonanzlinien benachbarter Frequenz und gleichem Termtyp* stehen Quecksilber und Cadmium mit den Interkombinationslinien  $1s - 2p_2$  und den Wellenlängen  $\lambda = 2536,7$  und  $\lambda = 3261,2 \text{ \AA.}$ -E. zur Verfügung. Beide Atomsorten lassen sich gleichzeitig in denselben Volumenelementen zum Leuchten anregen dadurch, daß Kadmium als Kathode seine Zerstäubungspartikel in einen Raum entsendet, in dem sich über einer freien Hg-Oberfläche

ein Sättigungsdampfdruck mit der bekannten Quecksilberatomzahl  $N$  pro  $\text{cm}^3$  eingestellt hat. Die Atome beider Elemente treffen hier gleichmäßig mit Elektronen zusammen, deren Voltgeschwindigkeit im Mittel erheblich über der Anregungsspannung der Resonanzlinien liegt, wie schon aus der starken Erwärmung der Anode unter dem Einfluß dieses Elektronenstromes hervorgeht. Bekannt ist endlich für unsern Fall aus einer kürzlich erschienenen Untersuchung von Kuhn (15) die Konstante  $C$  der Formel (4), also muß eine Messung des Intensitätsverhältnisses der beiden Interkombinationslinien direkt zu einem wenigstens näherungsweise richtigen (vgl. oben Annahme über Anregungsfunktion) Wert für den atomaren Kadmiumdampfdruck im Zerstäubungsgefäß führen.

Entspricht das so ermittelte Resultat innerhalb der Fehlergrenzen dem Dampfdruckwert, der sich aus der im folgenden beschriebenen „Dampfdruckmessung aus der Beschlagsdichte“ ableitet, so ist für das Kadmium der Beweis quantitativ geführt, daß sich wenigstens ein überwiegender Teil der Zerstäubungspartikeln atomar im Gasraum bewegt. Experimentell ließe sich die Beweisführung eventuell noch auf Zink, das andere Homologe des Hg, ausdehnen (vgl. unten); theoretisch hingegen darf wohl *die beim Kadmium unter einwandfreien Bedingungen gewonnene Erkenntnis*, falls sie zugunsten der Atomanschauung ausfällt, als *allgemeingültig für den primären Zerstäubungsvorgang* betrachtet werden, da die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten von Komplikationen, die dem atomaren Zustand entgegenstreben würden, bei allen edleren Metallen geringer bleibt.<sup>1)</sup>

#### b) Die Dampfdruckmessung aus der Beschlagsdichte

Werden die Zerstäubungsteilchen atomar aus der Kathode emittiert, so läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit behaupten, daß sie durchschnittlich *ungeladen* sind, denn als Anionen sind Metallatome wohl im Gaszustand kaum beobachtet worden, als Kationen dürften sie nicht in der Lage sein, den Kathoden-

1) Daß umgekehrt kristalline Zerstäubungsprodukte durch Zusammenstöße im Entladungsraum zertrümmert werden und so einen primären atomaren Effekt vortäuschen könnten, kommt nach energetischen Überlegungen nicht in Frage.

fall gegen das elektrische Feld zu durchlaufen. Daraus folgt, daß sich die *Ausbreitung des Metallstaubes* in den Gasraum hinein als *Diffusionsvorgang* betrachten läßt.

Kathode und Auffangschirm für den Metallbeschlag mögen einander — plattenförmig unendlich ausgedehnt — im Abstand  $L$  gegenüberstehen. Sekundlich sollen die Kathode  $P$ -Atome pro Flächeneinheit verlassen, entsprechend  $P$ -Atome wiederum sich im stationären Zustand auf dem Fangschirm niederschlagen. Gefragt ist nach dem Dampfdruck  $p_0$ , der sich im Abstand  $x = -a$  von der Auffangplatte bei der Diffusion des Metaldampfes in das Füllgas hinein einstellt.

Dies Problem ist vollkommen identisch mit folgender Wärmeleitungsaufgabe: Gegeben ein zylindrischer, adiabatisch umhüllter Stab der Länge  $L$ , dessen einer Endfläche durch eine Heizspirale sekundlich die Wärmemenge  $P$  pro Flächeneinheit zugeführt werde, während die andere Endfläche isotherm auf der Ausgangstemperatur  $T = 0$  gehalten sei. Welche Temperatur stellt sich im Abstand  $x = -a$  von der isothermen Schnittfläche ein? — Daß die Grenzbedingungen in richtiger Umdeutung des Diffusionsprozesses gewählt sind, ist bei der ersten ohne weiteres klar, bei der zweiten durch Übertragen der Annahme gegeben, daß jedes auf den Fangschirm treffende Metallatom haften bleibt.

Die Lösung des thermischen Problems ergibt sich sofort aus der Gradientengleichung

$$(5) \quad P = -K \cdot \frac{dT}{dx}$$

als

$$(6) \quad T = \frac{P}{K} \cdot a$$

sie ist jetzt nur noch umzudeuten auf den Diffusionsvorgang.

Der Größe  $K/c \cdot \varrho$  in der Wärmeleitungstheorie ( $K$  = Wärmeleitfähigkeit,  $c \cdot \varrho$  Wärmekapazität) entspricht der Diffusionskoeffizient  $D$  mit der gaskinetischen Begründung (vgl. Meyer, Kinetische Gastheorie S. 256):

$$(7) \quad D = \frac{\pi}{8} L_1 \Omega_1$$

$$\left. \begin{array}{l} L_1 = \text{freie Weglänge} \quad . \quad . \quad . \\ m = \text{Masse} \quad . \quad . \quad . \\ \Omega_1 = \text{mittlere Geschwindigkeit} \end{array} \right\} \text{ der Metallgas-Atome}$$

wenn, wie im vorliegenden Falle, nur Zusammenstöße mit den Molekeln des Füllgases in Frage kommen. Der Wärmekapazität  $c \cdot \rho$  ist nach der übereinstimmenden Stellung der Definitionsgleichungen

$$(8a) \quad P = c \cdot \rho \cdot dT \quad (\text{thermisch})$$

und

$$(8b) \quad P = \frac{3}{m \Omega_1^2} \cdot dp \quad (\text{gaskinetisch})$$

der Ausdruck

$$(9) \quad \frac{3}{m \Omega_1^2}$$

konform.

Also folgt aus (6), (7) und (9) der Gasdruck an der Stelle  $x = -a$  im Zerstäubungsraum als Funktion der mittleren Teilchengeschwindigkeit und freien Weglänge:

$$(10) \quad p_b = \frac{P \cdot a \cdot m \cdot \Omega_1^2}{3D} = \frac{P \cdot a \cdot 8m \Omega_1}{3\pi L_1}.$$

Diese Endformel beruht, genau wie die der spektroskopischen Dampfdruckmessung, auf der Annahme, daß die Zerstäubungspartikeln Atome sind. Stimmen die Resultate beider — bezogen auf dieselbe Raumstelle — überein, so kann man darin eine zwiefache Bestätigung dieser Hypothese und zugleich eine indirekte Aussage über den Ladungszustand der Teilchen erblicken.

Bei der experimentellen Auswertung des Dampfdruckes nach Formel (10) ist zu berücksichtigen, daß die Voraussetzung *eindimensionaler* Ausbreitung nur in grober Näherung erfüllt ist, das so errechnete  $p_b$  also einen *oberen Grenzwert* darstellt.

#### 4. Vorversuche zur Feststellung des spektroskopischen Effektes

Bevor an den Versuch einer Dampfdruckmessung gedacht werden konnte, mußte das Auftreten der Resonanzlinien des Zerstäubungsmetalls in der Nähe der Auffangplatte bzw. Anode überhaupt einmal nachgewiesen werden. Dazu diente folgende Apparatur (vgl. Fig. 1):

Ein 20 cm langes Messingrohr von 7 cm lichter Weite umhüllte in metallischem Kontakt die Kathode  $K$ , ein chemisch reines Silber- oder Zinkblech in geeignet gerollter Form (Cd war wegen seiner geringen Biegsamkeit nicht zu verwenden).

Durch zwei, 5 cm von der nächsten Endfläche entfernt, auf gemeinsamer Mantellinie gebohrte Löcher wurde die Anode *A*, ein Messingröhrchen von 1,5 mm Innendurchmesser, glasisoliert eingeführt. Während des Betriebes wurde sie durch strömendes Wasser gekühlt und die Kathode von außen durch Eispackung kaltgehalten, um alle Verdampfungseffekte auszuschließen. Die mit weißem Siegelack und Pizein aufgekitteten und vorher mechanisch eingepaßten Abschlußdeckel des Umhüllungsrohres trugen je einen exzentrischen Metallschliff für Zu- und Ableitung des Füllgases sowie je eine Mittelbohrung von 1,7 cm Durchmesser mit aufgekitteter Quarzlinse von 10 cm Brennweite. Damit diese Endabschlüsse bei der Zerstäubung nicht

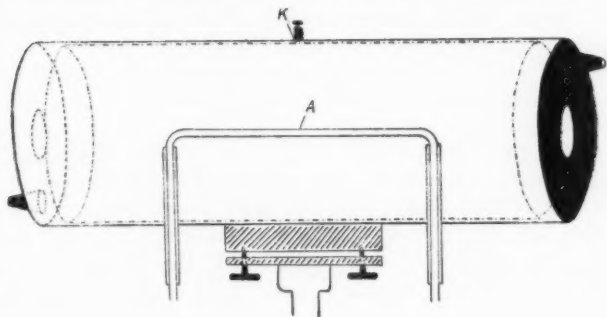


Fig. 1

mitwirkten, lagen vor ihnen nach dem Gefäßinneren Glas-scheiben mit Bohrlöchern gegenüber der Linse und Gasdurch-führung, als Schutz gegen Bestäubung der Quarzfenster war außerdem ein Glasröhrchen als Blende nach innen vorgeschoben (nicht in Fig. 1 gezeichnet).

Das geschilderte Gefäß wurde auf Reiterführung so vor den Spalt eines im Institut gebauten Quarzspektrographen ge-setzt, daß die optische Achse längs der Anode verlief und die Mitte des Gefäßes sich scharf auf dem Spalt abbildete. Dank der zweiten Linse war es möglich, für den Fall des Ausbleibens einer Linienemission mittels Lichtbogeneinstrahlung nach Ab-sorptionslinien zu suchen. Die zylindrische Form der An-ordnung mit Innenanode verbürgte maximale Dampfdichte in der Anodenumgebung.

Die Versuchsanordnung erbrachte das gesuchte Resultat: *Die Resonanzlinien des Silbers und Zinks*, nicht aber etwa auch die des Kupfers aus der Anode, *traten in Emission auf*.

#### 5. Die endgültige Zerstäubungsapparatur

*Unbedingte Reproduzierbarkeit der Meßresultate, Vermeidung aller Sekundärreaktionen im Gasraum und spektroskopische Vermeßbarkeit der Teilchen während einer wägbaren Niederschlagsbildung* mußte nach den früheren theoretischen Überlegungen die Meßanordnung gewährleisten. Schon die erste Forderung wird von *allen bisherigen* Zerstäubungsapparaturen nicht erfüllt, und hauptsächlich deswegen ist die Kathodenzerstäubung in den Ruf eines wenig sauberen Effektes geraten.

Die Bedingung der Reproduzierbarkeit verlangt: Vermeidung aller entbehrlichen Metallteile, Zerstäubung in strömendem, sich dauernd erneuerndem, chemisch reinem Füllgas konstanten Druckes, Kühlung der Kathode und eventuell auch der Anode während des Betriebes, von den sich aufladenden Wänden der Apparatur möglichst fernstehende Elektrodenanordnungen und eine dauernde Kontrolle und leichte Regulierbarkeit der Betriebsbedingungen: Stromstärke, Spannung und Gasdruck.

Sekundärreaktionen im Gasraum lassen sich mit ziemlicher Sicherheit durch Verwendung eines *Edelgases* als Füllgas vermeiden. Es wurde daher *Argon* aus einer Bombe nach besonderer Vorreinigung verwendet. — Für die Dampfdruckmessung mußte eine geeignete Auffangvorrichtung für den Beschlag, ein größeres Quarzfenster und eine Anordnung zur Einstellung eines definierten Quecksilberdampfdruckes vorgesehen werden.

Die ganze Apparatur erhielt demnach folgendes Aussehen (vgl. Schema, Fig. 2): Das Kernstück der Anordnung, die eigentliche Zerstäubungseinrichtung *Z* wurde gebildet aus einer Glasplatte von  $50 \times 50$  cm Grundfläche und 3,5 cm Dicke, auf die eine Glocke aus Schottischem Quarz von 40 cm Grunddurchmesser mit 3 cm breitem Rande gut aufgeschliffen war. In die Glocke waren bei der Herstellung, beginnend etwa 6 cm über dem Schliffrand, zwei um  $180^\circ$  gegeneinander versetzte, vertikale Keilnuten von etwa 10 cm Länge dergestalt

ingedrückt, daß sich in sie je ein planes Quarzfenster von 1,5 cm Breite und 8 cm Länge einsetzen ließ.

Die Grundplatte erhielt 6 Bohrlöcher: ein zentral gelegenes von 1,7 cm Durchmesser zum Absaugen des Gases und zur Durchführung der Kathodenleitung, zwei einander gegenüberliegende von 1,3 cm Durchmesser und 7 cm Abstand von der Mitte für die Wasserkühlung, zwei im rechten Winkel dagegen versetzte gleicher Weite mit den Mittelpunktsabständen 8 bzw. 9 cm für Drehschiffe (in Fig. 2 nicht zu sehen), und das letzte endlich — 12 cm exzentrisch gerückt — für Gaszuführung und Anodenleitung.

An das Zerstäubungsgefäß Z schlossen sich nach der Pumpenseite hin ein Hitzdrahtmanometer M an (mit Wasserbad

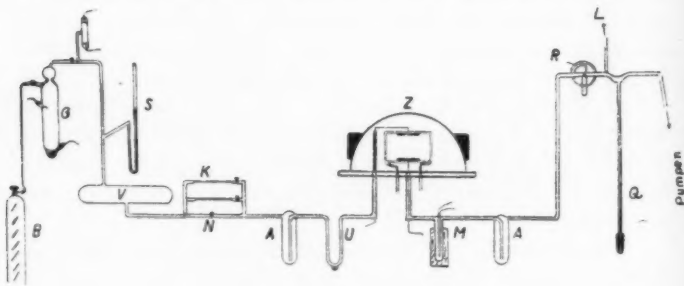


Fig. 2

isotherm umhüllt), das kontinuierliche Druckmessungen in einer Brückenordnung gestattete, ferner eine Ausfrieretasche A, ein Redenspiralmanometer R mit Meßbereich von etwa  $1 \cdot 10^1$  bis  $1 \cdot 10^{-3}$  mm, ein im Institut gebautes, großes Mac Leod L, das mit seinem Bereich von  $2,8 \cdot 10^{-2}$  bis  $1 \cdot 10^{-5}$  mm den vorigen günstig überlappte. Durch einen Quecksilberverschluß Q konnte dieser ganze Apparatenteil von dem eigentlichen Pumpenaggregat, Datepumpen mit einer rotierenden Ölvorpumpe, abgesperrt werden.

Nach der Seite der Gasbombe hin folgten vom Zerstäubungsgefäß aus zuerst ein U-Rohr U mit einer Halbkugel voll reinen Quecksilbers an seiner Biegung, mittels dessen durch Ausfrieren jeder gewünschte Hg-Dampfdruck im Zerstäubungs-

raum eingestellt werden sollte, dann eine *Ausfriertasche A* und hinter ihr die Gasvorratsanordnung. Diese gliederte sich, in der bisherigen Fortschreitungsrichtung gesehen, in ein normalweites, durch Hahn verschließbares, *Rohr N*, parallel zu dem zwei verschieden weite *Kapillaren K* einzeln einschaltbar waren und so dem Gase aus dem mit dem *Barometer S* kontrollierten *Vorratsgefäß V* den Durchtritt in die Apparatur regulierbar gestatteten. Nach *V* hinein strömte das Gas aus der *Argonbombe B*, nachdem es trotz 98,9 Proz. Reinheit noch einmal in einer *Kaliumzelle nach Gehlhoff* (16) gründlich im Glimmstrom gereinigt war. Das Kalium in der ein Liter etwa fassenden Zelle *G* wurde während des Betriebes elektrisch unter Thermoelementkontrolle auf 200° C erhitzt.

Die Inneneinrichtung des Zerstäubungsgefäßes *Z* ist auf dem Bild (Fig. 3) zu erkennen. Die Wasserkühlung<sup>1)</sup>, zur Spirale gewickelt, diente als Unterlage für die Metallkathode, eine Scheibe von 12 cm Durchmesser, die aus chemisch reinem Cadmiummetall von Kahlbaum bestand und gegossen wurde. Von den Enden der Spirale zweigte eine zweite Spirale mit wenigen Windungen als gekühltes Widerlager für die Anode ab, eine Kupferscheibe von ebenfalls 12 cm Durchmesser, die der Kathode in 8 cm Entfernung derart gegenüberstand, daß die horizontale Blickrichtung durch die Quarzfenster der Glocke hindurch gerade den Raum zwischen den beiden Elektroden bestrich. Etwa 2 cm unter der Anode schob sich die Auffangplatte für den Beschlag in den Zwischenraum ein, getragen von einem dreibeinigen Glastisch und wieder in sich getrennt in eine Randschutzglasscheibe von 12 cm Durchmesser und die eigentliche, zur Wägung kommende Auffangplatte, für die eine genau passende Aussparung in die Mitte der Schutzscheibe geschnitten war. Als Auffangplatten wurden Objektträger 2,5 × 7,5 cm aus Spiegelglas verwendet. Um ungestört Ober-

1) Vorversuche bewiesen, daß sich die Kathode bei den später eingehaltenen Betriebsbedingungen auf diese Weise nur um etwa 60° in 10 Minuten erwärmte und daß eine Erhitzung auf über den doppelten Wert noch keinerlei Verdampfungserscheinungen mit oder ohne Glimmstrom zur Folge hatte. Vielmehr blieb überhaupt jede Zerstäubungserscheinung auch bei etwa einstündigem Bombardement der Kathode aus, falls das Füllgas verunreinigt war.

flächenschichten auf der Kathode durch Vorzerstäubung beseitigen zu können, ließ sich mittels des einen Drehschliffs eine gläserne Schutzscheibe vor die Auffangplatte drehen. Die Stromzuführungen wurden durch bis an die Elektroden heran verglaste Drähte besorgt; als Anzeigeinstrumente dienten ein Siemenssches Milliampereometer bis 300 Millamp. und ein Gleichstrom-Voltmeter von Hartmann & Braun bis 5000 Volt. — Die elektrische Energie wurde von einer Hochspannungsmaschine (bis 5000 Volt bei 100 Milliampere) geliefert.

### 6. Die optische Anordnung

Die spektroskopische Untersuchungsmethode verlangt den Intensitätsvergleich zweier Linien, d. h. den absoluten Vergleich zweier durch die betreffenden Frequenzen hervorgerufenen Schwärzungen auf der photographischen Platte. Das bedeutet neben dem Ausphotometrieren: Kenntnis des *Schwärzungsgesetzes* der Platte, *Vignettierungsfreiheit* der ganzen optischen Anordnung, Berücksichtigung der *Dispersion* des Spektrographen, Vermeidung bzw. Berücksichtigung *photochemischer Fehlerquellen*.

#### a) Das Schwärzungsgesetz der Platte

Das *Schwärzungsgesetz* der Platte wurde durch Herstellung von Intensitätsmarken nach dem einwandfreien *Stufenblenden-Verfahren* von G. Hansen (17) ermittelt. Bei diesem handelt es sich prinzipiell darum, das von einer gleichmäßig beleuchteten, stufenförmigen Blende *S* z. B. nebenstehender Form (s. Fig. 4) durch eine Linse *A* auf eine Ebene *P* entworfenen Bild (s. Fig. 5) durch eine zwischen *S* und *A* eingeschaltete Zylinderlinse *Z* parallel zur Grundlinie des Stufendreiecks derart in eine Lichtstreifenfolge auseinander zu ziehen, daß die Lichtintensität des Einzelstreifens proportional der Länge der ihm korrespondierenden Stufe wird. Dabei steht natürlich die optische Achse der Zylinderlinse senkrecht zur Stufenlängsrichtung und die Brennweite von *Z* wird der optimalen Lichtausnutzung wegen so gewählt, daß *S* und *A* in korrespondierenden Ebenen liegen.

Für den vorliegenden Fall wurde eine Blende von 8 Stufen mit der gemeinsamen Höhe von je 1,2 mm gewählt, bei der die Stufenlänge nach der Formel:

$$(11) \quad l = 2^{1+n \cdot 0,8} (n = 0,1 \dots 7)$$

berechnet war, so daß die Blendenstreifen einen Intensitätsbereich im Verhältnis 1:50 umspannten (vgl. Fig. 4a). Die wirklichen Längendaten lagen zwischen 0,2 mm und 9,7 mm; die Blendenteilung war bei der Firma Carl Zeiss auf einer einseitig versilberten Quarzscheibe mit einer Genauigkeit von etwa 1 Proz. ausradiert worden.

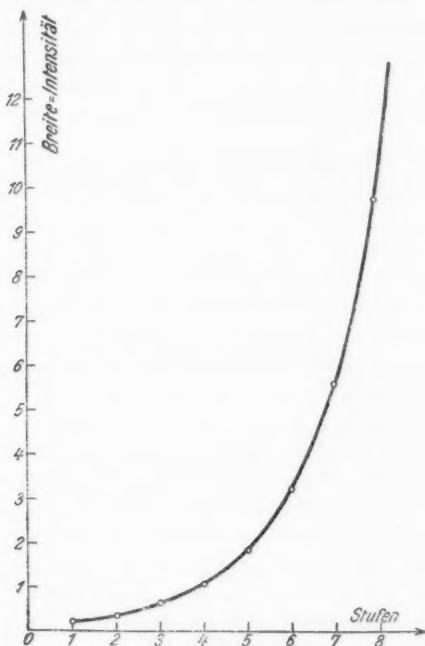


Fig 4a

Um Schwärzungen über einen größeren Wellenbereich hin vergleichen zu können, bedarf die „Methode der gleichzeitigen Intensitätsmarken“ der Kenntnis des Strahlungsgesetzes, nach welchem die Beleuchtungslichtquelle der Stufenanordnung arbeitet. Im vorliegenden Falle kam als kurzwellige Grenze des erforderlichen Frequenzgebietes die Quecksilberlinie 2537 in Frage, ein Bereich also, in dem der kontinuierliche Grund des Kohlebogens noch über ausreichende Strahlungsenergie

verfügt. Die schwarze Temperatur gewisser Bogenlampenkohlen als Funktion der Belastung ist nun kürzlich von Patzelt (18) gemessen worden; da die Kohlen als graue Strahler wirken, ist ihre Strahlungsintensität aus diesen Daten für jede Frequenz nach der Planckschen Formel zu berechnen.

Benutzt wurden im folgenden *reine Graphitkohlen* (Graphit T 11, Gebr. Siemens & Co.). Der Spalt des Spektrographen wurde bei allen Aufnahmen so eng gewählt, daß die selektiven Spektren des Flammenbogens scharf aus dem kontinuierlichen Schwärzungsgrund des positiven Kraters hervortraten und beim Photometrieren umgangen werden konnten.

#### b) Die Vignettierungsfrage<sup>1)</sup>

Das vorstehend geschilderte Vergleichsverfahren läßt sich auf die Spektrallinien und ihr Schwärzungsverhältnis zu den Stufen nur anwenden, falls an keiner Stelle der optischen Anordnung eine Abschattung der bilderzeugenden Strahlen eintritt. *Die gesamte Apparatur muß daher in allen ihren Blenden auf Vignettierungsfreiheit durchgerechnet werden.*

In Fig. 6 ist der Strahlengang der Stufenblendenanordnung im Horizontal- und Vertikalschnitt dargestellt; die Längenmaße sind im Verhältnis 1 : 5 verkürzt, die Öffnungen im Verhältnis 2 : 1 vergrößert, die Zeichnung im übrigen den tatsächlichen Verhältnissen soweit angepaßt, als es die Beibehaltung des 60° Prismas im Bilde gestattet. Der besseren Übersicht halber sind nur die äußersten, zur Abbildung beitragenden Strahlen gezeichnet. Um die Orientierung der Schnitte noch einmal an der Lage der Stufenblende zu klären, ist diese jeweils neben ihrem Profilbild flächenhaft dargestellt unter Angabe der Achsen, um welche eine Drehung von 90° die Blendenfront in die Papierebene fallen läßt.

Wie ersichtlich, bildet der Achromat *A* die Stufenblende *S* in die Spaltebene *L* des Spektrographen ab. Mit *A* und *S* als konjugierten Ebenen ist die Zylinderlinse *Z* in den Strahlengang eingeschaltet und zieht mit horizontal wirkender Brechkraft das Blendenbild zu einer Streifenfolge auseinander. Die

1) Nach gemeinsamen Überlegungen mit den Herren G. Hansen und K. Schachtschabel, die ebenfalls das Stufenblendenverfahren benutzen.

Randstrahlen dieses *astigmatischen* Strahlenbüschels sind im Horizontalschnitt zwischen  $A$  und  $L$  neben den später allein in Frage kommenden Spaltöffnungsstrahlen gezeichnet. Die Vignettierungsfreiheit des Spaltes ist leicht daraus ersichtlich, daß sich die inneren Randstrahlen vor ihm gabeln und ihn umschließen.

Direkt vor dem Spalte liegt die *Hilfslinse*  $H$  mit der Aufgabe, die Blende des Achromaten  $A$  als definierte Austrittspupille im Zusammenwirken mit dem Kollimatorobjektiv  $K$  in

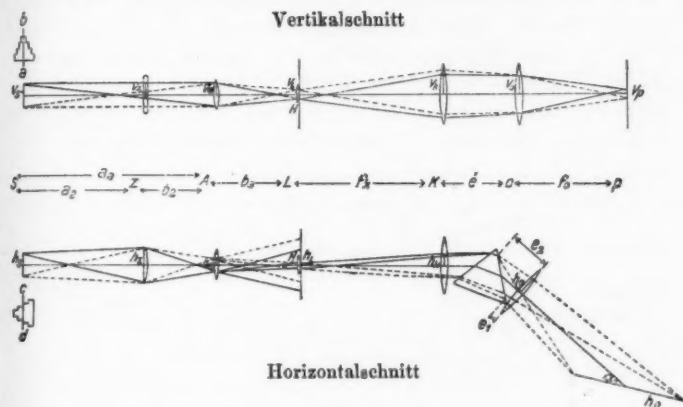


Fig. 6

das Kameraobjektiv  $O$  abzubilden. Die Verwendung dieser Hilfslinse entspringt einem Vorschlag von Hrn. G. Hansen; durch sie wird neben der exakten Festlegung der Austrittspupille, die eine subjektive Kontrolle der erreichten Vignettierungsfreiheit durch Betrachten des Blendenbildes erlaubt, eine Verbesserung des Öffnungsverhältnisses des Spektrographen bewirkt.

Die Vignettierungsverhältnisse in einem Falle wie dem vorliegenden werden praktisch so berechnet, daß man von der Forderung nach einem bestimmten, ausnutzbaren Plattenbereich  $h_p$  und einer noch gut photometrierbaren Abbildungshöhe der Intensitätsmarken  $v_p$  ausgeht. Wieweit dann die Lichtausnutzung der Objektive getrieben werden kann, hängt

von der Anzahl noch frei verfügbarer optischer Bestimmungsstücke ab.<sup>1)</sup> — Im folgenden sind die Formeln für die Blendengrößen der einzelnen Öffnungen gegeben, getrennt nach Horizontal- und Vertikalschnitt und mit Zeichen versehen, inwieweit sie eine obere oder untere Grenze darstellen. Um einen Ausgangspunkt für die Berechnung festzulegen, ist die Horizontalblende des Kameraobjektives als frei wählbar angenommen.

Es bedeuten die Buchstaben „ $h$ “ die horizontalen, „ $v$ “ die vertikalen *halben* Blendenöffnungen der jeweils mit dem Indexbuchstaben gekennzeichneten Linse (vgl. Fig. 6), ferner bezeichnet  $\alpha$  den Winkel zwischen optischer Achse und Plattenebene,  $e$  die optische Weglänge zwischen den beiden Spektrographenlinsen  $K$  und  $O$ ,  $e_2$  den senkrechten Abstand zwischen der Austrittsstelle des roten Randstrahls aus dem Prisma und der Hauptebene der Linse  $O$  und  $a$  und  $b$  die Entfernungen der

Objekt	Horizontalschnitt	Vertikalschnitt
Kameraobjektiv $O$	$h_o$ angenommen	$v_o = \sqrt{r^2 - h_o^2}$ ( $r$ = Linsenradius)
Kollimator- objektiv $K$ . . .	$h_k \geq h_o + h_l \cdot \frac{e}{f_k} - \frac{e_2 \cdot h_p \cdot \sin \alpha}{f_o + h_p \cdot \cos \alpha}$ <sup>2)</sup>	$v_k \geq v_o + e \cdot \frac{v_l}{f_k}$
Achromat $A$ . . .	$h_a \leq \frac{b_a}{f_k} \left( h_k - e \cdot \frac{h_l}{f_k} \right)$	$v_a \leq \frac{b_a \cdot v_o}{f_k}$
Zylinderlinse $Z$ . .	$h_z \geq h_a + \frac{b_z}{b_a} \left[ h_l + \left( 1 - \frac{b_a}{f_a} \right) h_a \right]$	$v_z \geq \frac{b_z \cdot v_o + a_z \cdot v_a}{a_z + b_z}$
Brennweite von $Z$	$f_z = \frac{a_a \cdot h_a \cdot h_z}{(h_a + h_z)^2}$	
Brennweite von $H$	$f_h = \frac{b_a \cdot f_k^2}{f_k^2 + b_a(f_k - e)}$	

1) Daß die Durchrechnung der Vignettierungsverhältnisse keine überflüssige Vorsichtsmaßregel sondern grundlegende Voraussetzung für jeden Intensitätsvergleich ist, mag eine Angabe illustrieren: Bei dem benutzten Spektrographen mit Öffnungsverhältnis 1:20 mußte der Achromat  $A$  bis auf einen Rechteckausschnitt von 6 · 10 mm abgeblendet werden.

2) In die Formel für  $h_k$  geht  $e_2$ , nicht  $e_1$ , ein, weil  $\frac{e_2}{f_o + h_p \cdot \cos \alpha}$  normalerweise immer größer ist als  $\frac{e_1}{f_o - h_p \cdot \cos \alpha}$ ; der *langwellige* Randstrahl ist demnach für die Vignettierung am Kameraobjektiv maßgebend.

Linse von ihren konjugierten Ebenen. Die Formeln sind ebenso wie die Zeichnung des Strahlenganges allgemein gefaßt für einen Spalt endlicher Breite ( $h_i > 0$ ). Bei den später experimentell vorliegenden Verhältnissen konnte die Spaltöffnung für die Abbildungsformeln als unendlich schmal gelten, während sie wiederum doch so breit war (0,15 mm), daß gegenüber der im geometrischen Strahlengang übertragenen Intensität die Wirkung der Lichtbeugung außer acht bleiben konnte.

In der wirklich verwendeten optischen Anordnung wurde der Strahlengang zwischen  $A$  und  $H$  durch ein total reflektierendes Prisma im rechten Winkel geknickt, während in der

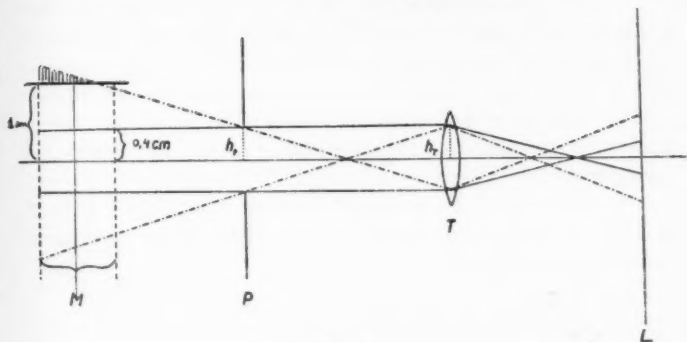


Fig. 7

geradlinigen Verlängerung der Spektrographenachse eine Linse  $T$  das Innere des Zerstäubungsgefäßes auf den Spalt abbildete. Die Blende von  $T$ , ebenfalls nach den Vignettierungsformeln berechnet, ergab zusammen mit einer zweiten Blende  $P$  direkt vor dem Quarzfenster der Glocke die in Fig. 7 im Vertikalschnitt angedeutete. Führung des Strahlenganges von dem Metalldampf  $M$  zum Spalt  $L$ . Die Randstrahlen des Bündels, das die volle Öffnung von  $T$  ausnützt, sind ausgezogen, die äußersten, überhaupt nach  $L$  gelangenden Strahlen gestrichelt gezeichnet. In der Längsrichtung ist das Maßstabsverhältnis 1:4 quer 2:1 gewählt. Wie ersichtlich, lief die optische Achse parallel zur Auffangplatte, 1 cm unter ihr, entlang; dadurch fiel nach der Anode hin das schraffierte Raumstück für die spektrale Emission aus. Da ferner nach den früheren Diffusions-

betrachtungen in Richtung der Kathode steigende Metaldichte, also bei gleicher Anregungswahrscheinlichkeit steigende Emission zu erwarten war, ließ sich *folgender Intensitätsverlauf längs einer Spektrallinie* voraussehen: *Steiler Anstieg* am oberen Ende (entsprechend der Abschattung des Anlaufgebiets durch die Auffangplatte), *langsames weiteres Steigen* bis zu einem *Maximum* (das mit dem unteren Rand der die Blendenöffnung voll ausnutzenden Gasschicht korrespondiert) und anschließend ein *allmählicher Intensitätsabfall*.

### c) Die Dispersion des Spektrographen

Das Dispersionsverhältnis des Spektrographen für die zum Vergleich stehenden Wellenlängengebiete gibt das Verhältnis der Flächen an, auf welche das einfallende Licht einer Spektrallinie verteilt wird. Dementsprechend ist das aus einer Aufnahme ermittelte Intensitätsverhältnis zweier Linien durch Multiplikation mit dem zugehörigen Dispersionsverhältnis zu korrigieren.

Für den verwendeten Spektrographen betrug die Dispersion bei den in Frage kommenden Linien, ausgemessen nach einer Eisenbogen-Aufnahme:

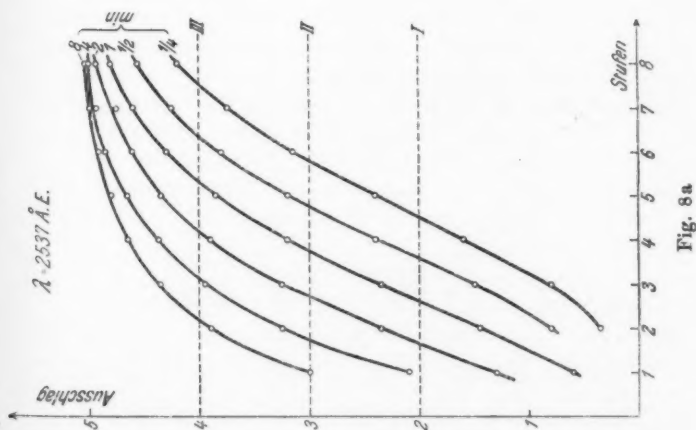
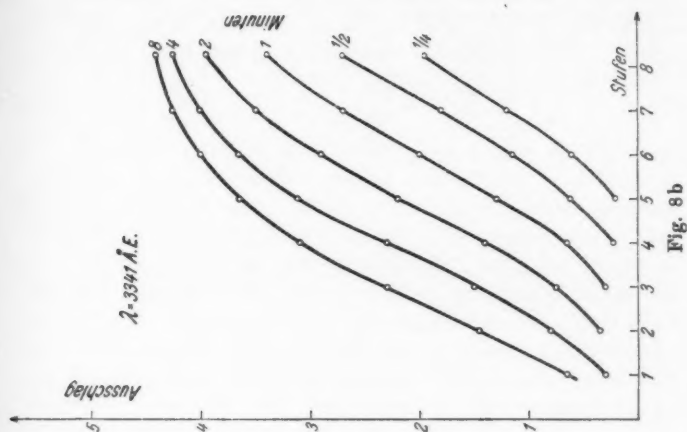
Å.-E.			
$\lambda = 3383$	} Resonanzlinien des Ag	19,5	} Å.-E. pro mm
$\lambda = 3281$		18,0	
$\lambda = 3261$		17,6	
$\lambda = 2537$	Resonanzlinie „ Cd	8,2	
	„ Hg		

### d) Photochemische und sonstige Fehlerquellen

Die zum Vergleich stehenden Linien wurden *gleichzeitig*, die Intensitätsmarken *sofort anschließend auf derselben Platte* aufgenommen. Damit entfielen alle sich sonst bei weiterer photographischer Behandlung ergebenden, unkontrollierbaren Fehlerquellen und es blieb nur noch der Einfluß etwa verschiedener Belichtungszeiten zwischen Spektrallinien und Stufen zu berücksichtigen. Das konnte exakt auf folgende Weise geschehen:

Als Lichtquelle wurde anstatt der immerhin ziemlich unruhig brennenden Bogenlampe eine gut eingebrannte Quarz-quecksilberlampe in die Stufenanordnung gebracht und bei gleicher Lichtintensität hintereinander mit genau definierten

Belichtungszeiten verschiedener Länge Intensitätsmarken auf dieselbe Platte gedruckt. Es erschienen also jetzt die Hg-Linien



in ihrer Längsrichtung stufenförmig abschattiert. Trug man nach Ausphotometrieren der Platte den Photometerauschlag als Funktion der Stufennummer in ein Diagramm ein, so ent-

stand eine Kurvenschar mit der Belichtungszeit als Parameter, aus der sofort durch Schnitte parallel zur Stufenachse Punkte gleicher Schwärzung als Funktion der Belichtungszeit und Intensität herausgegriffen werden konnten, wenn die Stufenwerte nach Kurve 4a in relative Intensitäten umgerechnet wurden.

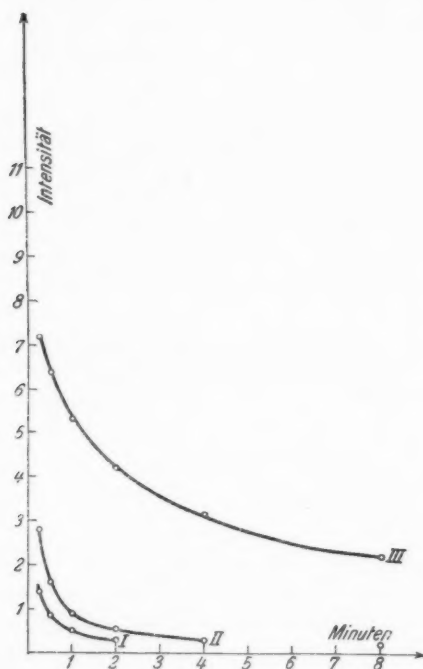


Fig. 8c

Als Beispiel sind in Fig. 8a und 8b zwei solche Kurvenscharen für die in Frage kommenden Wellenlängen  $\lambda = 2537$  und  $3341 \text{ \AA.-E.}$  gegeben; in Fig. 8c sind die in 8a angedeuteten Schnitte konstanter Schwärzung in ein Intensitäts-Belichtungszeitdiagramm eingetragen, in Tab. 2 neben den Daten dieser Figur die aus ihnen berechneten Schwarzschild-exponenten  $p$  angeführt:

Tabelle 2

Belichtungszeit in Minuten	Kurve I		Kurve II		Kurve III	
	<i>J</i>	<i>p</i>	<i>J</i>	<i>p</i>	<i>J</i>	<i>p</i>
$\frac{1}{4}$	1,4	0,74	2,8	0,81	7,5	0,88
$\frac{1}{2}$	0,85	0,77	1,6	0,81	4,0	0,86
2	0,3	0,74	0,55	0,73	1,2	0,87
4	—	—	0,3	0,80	0,7	0,82
8	—	—	0,2	0,73	0,4	0,82

Wie man sieht, ist für die einzelnen Kurven die Schwarzschildsche Formel  $S = J \cdot t^p$  relativ gut erfüllt. — Alle diese Angaben beziehen sich auf die allein im folgenden benutzte *Hauff-Extrarapidplatte*, entwickelt mit Metholhydrochinon 1:3.

Zu berücksichtigen bleibt schließlich noch die Ungleichmäßigkeit innerhalb der einzelnen photographischen Platte, die nach P. P. Koch (19) etwa Schwärzungsunterschiede bis 5 Proz. der Lichtintensität hervorrufen kann, sowie der Ausmeßfehler bei der Bewertung der Photogramme, der im vorliegenden Fall maximal  $\pm 0,4$  mm, d. h. etwa 10 Proz. der Stufenhöhe im günstigen Schwärzungsbereich betrug.

Der quantitative Intensitätsvergleich zwischen zwei Spektrallinien ist in seiner Genauigkeit nur durch die zuletzt genannten beiden Fehlerquellen eingeschränkt. In unserem Falle bedingte hingegen der Kathodenzerstäubungsvorgang soviel weitere Fehlergrenzen, daß der Einfluß der unter d) genannten Faktoren überhaupt unbeachtet bleiben konnte.

Die im Abschnitt 5 und 6 geschilderte Apparatur genügte allen Anforderungen; ihr räumlicher Zusammenbau ist aus Fig. 9, Taf. XII noch einmal ersichtlich.

#### 7. Die Messungen

Zur Entscheidung der Themafrage: „Atom oder Nichtatom“ diente, wie erwähnt, Cd als Zerstäubungsmetall. Die Untersuchung wurde weiterhin noch auf das zweite Quecksilberhomologe Zn sowie auf das besonders gut zerstäubende Ag ausgedehnt. In der Aufnahme 10 sind die Resonanzlinien dieser Metalle neben der Quecksilberresonanzlinie zu sehen ( $\text{Zn}, \lambda = 3076 \text{ \AA.-E.}$ ;  $\text{Cd}, \lambda = 3261 \text{ \AA.-E.}$ ;  $\text{Ag}, \left. \begin{matrix} \lambda = 3281 \\ \lambda = 3383 \end{matrix} \right\} \text{ \AA.-E.}$ ;  $\text{Hg}, \lambda = 2537 \text{ \AA.-E.}$ ), über ihnen ist zur Identifizierung das

Eisenbogenspektrum, unter ihnen eine Stufenblendenaufnahme gegeben. Durch Vorversuche wurde allgemein festgestellt (vgl. oben), daß die wassergekühlte Kathode im Betriebe keine störende Erwärmung zeigte. Ferner ließ sich durch etwa 36stündiges Ausfrieren mit flüssiger Luft an den Stellen *A* und *U* (vgl. Fig. 2) die Hg-Linie 2537 zum spektroskopischen Verschwinden bringen, so daß jedenfalls kein in der Apparatur vagabundierendes Quecksilber die Meßresultate fälschen konnte.

#### a) Messungen am Cadmium

Für den Vergleich zwischen der Cd- und Hg-Linie erwiesen sich die Betriebsbedingungen: 1500 Volt Maschinenspannung, 50 Milliampere Stromstärke als geeignet, falls das Hg in *U* auf Zimmertemperatur gehalten wurde. Dabei stellte sich ein Argongasdruck von 0,1 mm ein, aus dem sich unter Zugrundelegen der freien Weglänge des Argonatoms eine mittlere Flugdauer von etwa  $2 \cdot 10^{-6}$  Sek. für das Cd-Atom zwischen zwei Zusammenstößen berechnet. Diese Flugzeit ist groß gegenüber der Verweilzeit des angeregten Atoms, so daß ganz abgesehen von der Termidentität der zu vergleichenden Linien ein etwa störendes Auftreten von Stößen zweiter Art vermieden war. — Bei den gegebenen Betriebsbedingungen rief eine Belichtungszeit von 1 bis 2 Minuten genügend Schwärzung der Resonanzlinienstellen auf der Platte hervor, eine Belichtungszeit von 3 Minuten reichte aus für das Aufdrucken der Stufen bei einer Belastung der Bogenlampe mit 15 Ampere.

In der angewandten Methode, den Hg-Dampfdruck in *Z* durch Temperieren des Hg in *U* einzustellen, liegt die Voraussetzung, daß der Gleichgewichtsdampfdruck über dem Kathodenmetall mit dem Sättigungsdampfdruck im U-Rohr tatsächlich übereinstimmt. Ihr war durch einen kurzen Rohrweg weiten Querschnittes zwischen *U* und *Z* möglichst Rechnung getragen worden. Trotzdem erwies sich für Cd im elektrischen Entladungsfelde die genannte Annahme baldigst als falsch: Die Hg-Linie, zuerst stark auftretend, war schon nach einigen Minuten Zerstäubungsdauer vollständig verschwunden. Auf die Ursache dieser rapiden Absorption des Quecksilberdampfes durch zerstäubendes Cadmium wird an anderem Orte näher eingegangen werden, hier genügt die Feststellung der Tatsache

und daraus folgend der Notwendigkeit, den Hg-Dampfdruck besser zu definieren.

Da der Vergleichsdampfdruck dank der guten Zerstäubbarkeit des Cd im Argon als Sättigungsdruck für Zimmertemperatur eingestellt werden konnte, ließ sich die bisher in der Halbkugel des U-Rohres gegebene Quecksilberoberfläche durch Aufstellen einiger Gefäße mit Hg in *Z* selber — direkt neben der Kathode — auf etwa 65 qcm vergrößern und zugleich der Diffusionsweg des Dampfes so auf ein Minimum verkürzen. Da ferner für die spektroskopische Einzelaufnahme nur etwa  $1\frac{1}{2}$  Minuten Belichtungszeit erforderlich waren, konnte man das zeitliche Abklingen der Hg-Resonanzlinie innerhalb von 12 Minuten in 8 Aufnahmen festhalten und aus diesen der wahre Vergleichswert  $Cd_0/Hg$  auf folgende Weise extrapolieren:

Bei konstanten Betriebsbedingungen stellt sich ein stationärer Cd-Dampfdruck ein; der Hg-Druck sinkt durch Absorption, die jedoch verlangsamt und schließlich gänzlich kompensiert wird durch die aus den Gefäßen verdampfenden Hg-Atome, die den alten Sättigungszustand wieder herzustellen streben. So ist die Änderungsgeschwindigkeit des Quecksilberdampfdruckes gegeben durch den Absorptionsanteil, der sich proportional der momentan vorhandenen Hg-Menge ändert, und den Verdampfungsüberschuß, der linear mit der Differenz zwischen Anfangs- und Momentandruck ansteigt. Mathematisch besagt dies die Differentialgleichung

$$(11) \quad \frac{dHg}{dt} = -k_1 \cdot Hg + k_2 (Hg_0 - Hg)$$

mit der Grenzbedingung

$$(12) \quad \text{für } t = 0 \text{ ist } Hg = Hg_0$$

Ihre Integrallösung ergibt, nach Division durch den Cd-Dampfdruckwert, die theoretische Formulierung der experimentell erhaltenen Vergleichskurven:

$$(13) \quad \frac{Hg}{Cd} = \frac{Hg_0}{Cd} \cdot \frac{k_2}{k_1 + k_2} + \frac{Hg_0}{Cd} \cdot \frac{k_2}{k_1 + k_2} \cdot e^{-(k_1 + k_2)t}$$

Nach  $t$  differenziert und logarithmiert erhält (13) die Form

$$(14) \quad \ln \frac{d \frac{Hg}{Cd}}{dt} = - \ln \frac{Hg_0}{Cd} k_1 + (k_1 + k_2)t$$

in der sich die Beobachtungspunkte als  $f(t)$  auf einer Geraden ordnen, deren graphische Extrapolation für  $t=0$  die Größe

$$(15a) \quad \frac{\text{Hg}_0}{\text{Cd}} \cdot k_1 = a$$

ermitteln läßt. Zugleich folgt aus der Steigung dieser Geraden die Koeffizientensumme

$$(15b) \quad k_1 + k_2 = b$$

und aus der Kurvendarstellung (13) für  $t=\infty$  der Wert

$$(15c) \quad \frac{\text{Hg}_0}{\text{Cd}} \cdot \frac{k_2}{k_1 + k_2} = c.$$

Diese drei Faktoren gestatten die Berechnung des gesuchten Anfangsintensitätsverhältnisses:

$$(16) \quad \frac{\text{Hg}_0}{\text{Cd}} = \frac{a}{b} + c.$$

Die Messungen selbst gestalteten sich nicht ganz einfach; während einer Viertelstunde mußten die Betriebsbedingungen exakt konstant gehalten werden und in dieser Zeitspanne eine große Anzahl zeitlich streng definierter Spektralaufnahmen sowie die Herstellung eines einwandfreien Metallspiegels glücken. Gerade der zweite Punkt macht bei unedlen Kathodenmaterialien gewisse Schwierigkeiten, über die in anderem Zusammenhang berichtet werden wird; trotzdem standen die Resultate — erhalten an 6 photographischen Platten und den ihnen entsprechenden Zerstäubungsschichten — in völlig befriedigender Übereinstimmung und bewiesen die gute Reproduzierbarkeit des Zerstäubungsvorganges.

Als Vertreter der photographischen Aufnahmen ist (Tafel XIII und XIV) die Platte Nr. 22 gegeben. (Die Cd-Aufnahmen 1—18 hatten den Vorversuchen gedient, 19—24 — an verschiedenen Tagen nach jedesmaliger Reinigung der Apparatur aufgenommen — sind den folgenden Resultaten zugrunde gelegt.) Man erkennt in Fig. 11 bei den 8 je  $1\frac{1}{2}$  Min. belichteten Spektralbildern, die mit jeweils 10 Sek. Zeitabstand aneinander schließen, das Abklingen der Hg-Linien bei ziemlich gleichbleibender Intensität der Cd-Linie. Deutlicher noch wird der Verlauf aus den Photogrammen Fig. 12a und 12b, welche die Schwärzungen der 8 Cd- bzw. Hg-Linien nebst ihren Stufenblenden-Bezugspunkten zeigen. Hier sieht man, daß die Lichtstärke

der Cd-Linie im Lauf der Zeit sogar erheblich ansteigt, eine Tatsache, die sich wohl durch Anwachsen der Zerstäubungsintensität mit blanker werdender Kathodenoberfläche erklärt. Zugleich zeigt die Schwärzungskurve, daß die aus dem Strahlung früher gefolgerte Voraussage über den Intensitätsverlauf längs einer Spektrallinie völlig zutrifft.

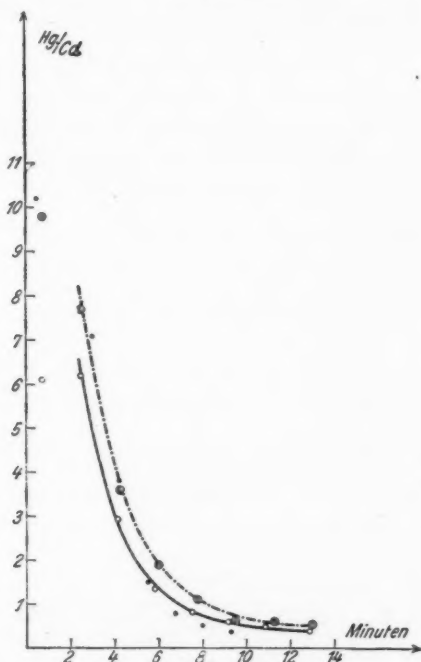


Fig. 14a

Das Photogramm Fig. 13 bringt im Maßstab 1:10 die in 12a im Verhältnis 1:1 registrierte Stufenfolge und die anschließende erste Cd-Linie. Mit Absicht ist hier als Beispiel ein durchschnittlich glattes und nicht etwa ein besonders gutes Diagramm gewählt, um die Schwankungen der Registrierkurve an den Stellen geringerer Schwärzung zu zeigen, die sich als Folge von Kornunregelmäßigkeiten und Gelatineverunreinigungen

bei schmalen Registrierspalt bemerkbar machen (Spaltbreite  $36 \mu$ , Spaltlänge das Zwei- bis Dreifache). Um Registrierschwankungen des nach dem Kochschen Prinzip gebauten Institutsphotometers handelt es sich in keinem Falle, da alle Schwärzungskurven doppelt durchlaufen wurden und sich völlig decken.

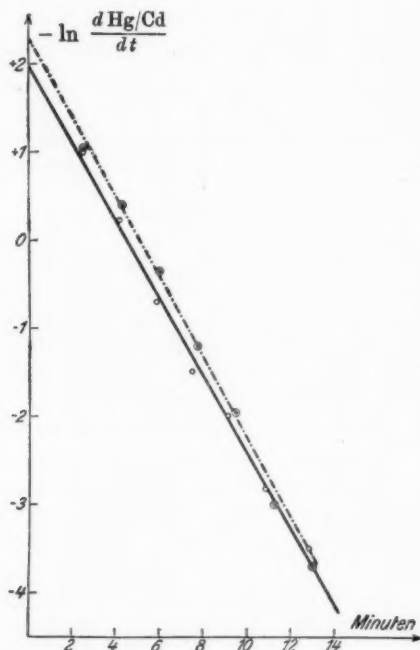


Fig. 14b

Der weiteren Auswertung wurden die Schwärzungsmaxima der einzelnen Spektrallinien zugrunde gelegt. In Fig. 14a ist das photographische Intensitätsverhältnis der Resonanzlinien Hg/Cd als Funktion der Zeit dargestellt und zwar für die Aufnahmen Nr. 22 und 23 in je eine Kurve zusammengefaßt, für die durch einen Plattenfehler etwas beeinträchtigte Aufnahme 24 in Vollpunkten markiert. Die Messungen 19—21 enthielten nur 2—3 Spektralaufnahmen, deren Resultate mit

den entsprechenden Einzelwerten der Kurven in guter Näherung übereinstimmten und so als Kontrolle gewertet wurden. In Fig. 14b sind die beiden Kurven (Fig. 14a) umgezeichnet in das Lineardiagramm

[vgl. Gleichung (14)]:  $-\ln \frac{d \frac{\text{Hg}}{\text{Cd}}}{dt}$  als  $f(t)$ . Die Meßpunkte liegen in guter Näherung auf einer Geraden und ergeben durch Extrapolation für  $a$  die Werte:  $a = 7,1$  bzw.  $10,0$ . Aus der Steigung folgen die  $b$ -Werte:  $b = 0,44$  bzw.  $0,46$ , aus 14a endlich durch Extrapolation für  $t = \infty$  die  $c$ -Werte:  $c = 0,3$  bzw.  $0,45$ ; also beträgt das Verhältnis der Linienintensitäten nach den Aufnahmen zur Zeit  $t = 0$ :

$$\frac{\text{Hg}_0}{\text{Cd}} = 16 \text{ bzw. } 22.$$

Wird die Unsicherheit der Extrapolation weitgehend in Rechnung gestellt und darüber hinausgehend berücksichtigt, daß durch undefinierte Anlaufvorgänge, z. B. Freiwerden von etwas Hg-Dampf aus der bombardierten Kathode, Störungen eintreten, die sich durch Herausfallen des ersten Meßpunktes aus der betreffenden Kurve in Fig. 14a bemerkbar machen, so ist der Vergleichswert jedenfalls völlig gesichert unter Angabe eines Maximalfehlers:

$$\frac{\text{Hg}_0}{\text{Cd}} = 20 \pm 50\%.$$

Zur Korrektur dieses Resultates auf das wahre Intensitätsverhältnis der Resonanzlinien ist zu berücksichtigen: a) Das Dispersionsverhältnis des Spektrographen mit dem Faktor  $\text{Cd}/\text{Hg} = 1:2$ ; b) das Strahlungsverhältnis der Bogenlampe in den beiden Spektralgebieten:  $\text{Cd}/\text{Hg} = 7:1$ ; c) der Einfluß des Schwarzschildexponenten, der jedoch hier bei dem Belichtungsverhältnis  $1:2$  zwischen Linien und Stufen und der geringen Abhängigkeit des  $p$  von der Wellenlänge keinen merklichen Korrektionsbeitrag liefert. So folgt als *wahres Intensitätsverhältnis der Linien*:

$$\frac{\text{Hg}}{\text{Cd}} = 280 \pm 50\%.$$

Der Cadmium-Dampfdruck ist damit spektroskopisch gegeben: Nach Kuhn (15) ist das Intensitätsverhältnis der Interkombinationslinien  $\text{Cd}/\text{Hg} = 1:15$ , wenn man statt des älteren Wertes für die Zahl der Dispersionselektronen des Hg den

richtigeren Wert (20) einsetzt. Das Verhältnis der Atomzahlen der beiden Metalle im Zerstäubungsraum betrug also:  $\text{Cd}/\text{Hg} = 15/280$  oder etwa 1:19. Der Quecksilber-Dampfdruck in Z war auf  $1 \cdot 10^{-3}$  mm eingestellt, also herrschte während der Zerstäubung 1,4 cm vor der Auffangplatte ein Cd-Dampfdruck:

$$p_s = 5.4 \cdot 10^{-5} \text{ mm.}$$

Der Dampfdruck aus der Beschlagsdichte andererseits berechnet sich aus folgenden Daten: Auf der Glasplatte wurden in 825 Sek. 8,54 mg Cd aufgefangen (Genauigkeit  $\pm 2$  Proz.), die eine Schicht von  $2,6 \times 7,1$  qcm Fläche bildeten. Die Schichtdicke betrug demnach bei dem spezifischen Gewicht des Cd von  $8,6$ :  $d = 539 \mu\mu$ , oder die sekundlich pro Flächeneinheit aufgefangene Anzahl Cd-Atome:

$$P = \frac{539 \cdot 8,6 \cdot 6 \cdot 10^{23}}{825 \cdot 112,4} = 3 \cdot 10^{15} \text{ Atome.}$$

Nach Gleichung (10) folgt daraus, wenn für die mittlere Teilchengeschwindigkeit  $\Omega_1$  der thermische Wert bei Zimmertemperatur  $\Omega_1 = 234$  m/sec und die freie Weglänge als die des Argonatoms  $L_1 = 4,8 \cdot 10^{-2}$  cm eingesetzt wird, der Dampfdruckwert:

$$p_b = 3,2 \cdot 10^{-1} \text{ Dyn/cm} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ mm Hg.}$$

Da die Ausbreitung der Zerstäubungspartikeln nicht, wie in Gleichung (10) angenommen (vgl. oben), streng eindimensional erfolgt und die ganze leuchtende Gasschicht für die Linienintensitäten Beitrag liefert, ist, wie sich aus der Beschlagsausbreitung schätzen läßt, der Wert  $p_b$  etwa um den Faktor 2 zu groß, das aus den beiden Methoden folgende Dampfdruckverhältnis also gegeben durch die Größe:

$$\frac{p_s}{p_b} = 1:2,2.$$

Dies Resultat beweist bei Berücksichtigung der in der spektroskopischen Methode liegenden Unsicherheit, daß ein sehr großer Teil — wenn nicht gar alle — Zerstäubungspartikeln sich bei Vermeidung von Sekundärreaktionen als Atome im Gasraum bewegen.

#### b) Messungen am Zink

Den Untersuchungen am Cadmium gingen Messungen an dem anderen Homologen des Quecksilbers — Zink — voraus,

die ursprünglich im Verein mit einer Absorptionsmessung im Strahlungsgleichgewicht zu einer experimentellen Entscheidung der später am Cd gelösten Frage führen sollten. Die hierbei erzielten Resultate mögen kurz erwähnt werden, weil sie das bisherige Bild in gewisser Richtung ergänzen.

Zink zerstäubt außerordentlich schlecht; dadurch wurde es nötig, den Quecksilber-Dampfdruck durch Ausfrieren des U-Rohres bei  $-21^{\circ}\text{C}$  auf  $2 \cdot 10^{-5}$  mm herabzusetzen, nachdem vorher durch 36stündiges Ausfrieren in flüssiger Luft der Hg-Dampf möglichst gänzlich beseitigt war. Es wurden dann in jeweils halbstündigem Abstand eine Anzahl Vergleichsaufnahmen bei den Betriebsbedingungen: 2000 Volt, 50 Milliampere und einem Argongasdruck von 0,08 mm gemacht. Bei 11 Aufnahmen schwankte das Intensitätsverhältnis der Linien, schon korrigiert, mit den Extremwerten  $\text{Zn}/\text{Hg} = 1/35$  und  $1/22$  um den Mittelwert:  $\text{Zn}/\text{Hg} = 1/31$ , während auf den ersten Aufnahmen die Hg-Linie erheblich intensiver erschien, auf den letzten dank der längeren Zerstäubungsdauer abklang. Aus dieser, bei Cd viel stärkeren, Absorptionerscheinung ließ sich voraussehen, daß schon der primär in Z herrschende Hg-Dampfdruck den im U-Rohr eingestellten Sättigungsdampfdruck erheblich unterschritt und dementsprechend der spektroskopisch gemessene Dampfdruck erheblich höher liegen würde als der aus der Beschlagsdichte ermittelte.<sup>1)</sup> Dies war in der Tat der Fall: Erweitert man die von Kuhn(15) gemachte Beobachtung, daß das Intensitätsverhältnis der Interkombinationslinien bei Hg gegen Cd gleich dem quadratischen Verhältnis der Triplettabstände in den beiden Atomen ist, auf Zn, so folgt ein Intensitätsverhältnis im Strahlungsgleichgewicht  $\text{Zn}/\text{Hg} = \text{etwa } 1/120$  und ein spektroskopischer Dampfdruck  $p_s = 7,6 \cdot 10^{-5}$  mm für Zn aus den Schwärzungsmessungen. Aus der in 3600 Sek. gebildeten Niederschlagsschicht von  $52 \mu\mu$  Dicke folgt andererseits  $p_b = \text{etwa } 6 \cdot 10^{-6}$  mm, also  $\frac{p_s}{p_b} = 12:1$ . In diesem Resultat läßt sich eine nochmalige Unterstützung des oben geführten

1) Eine genaue Definierung des Hg-Dampfdruckes ließ sich nicht erreichen, weil eben die schlechte Zerstäubbarkeit des Zn eine Herabsetzung der Hg-Temperatur unter das Zimmerniveau gebot und dieses Ausfrieren nur in dem U-Rohr, nicht in Z selber, möglich war.

Beweises von der atomaren Natur der Zerstäubungspartikeln erblicken.

e) Messungen an Silber

Das merkwürdige Verschwinden der Hg-Linien bei der Cadmiumzerstäubung legt die Frage nahe, wie sich die Verhältnisse im Edelmetalldampf gestalten würden; deshalb wurden die Untersuchungen noch kurz auf Silber ausgedehnt. Zugleich hatten Messungen an diesem Metall noch aus zwei anderen Gründen Interesse: Das Intensitätsverhältnis der Dublett-resonanzlinien ist theoretisch als 1:2 bekannt, also in dem Schwärzungsvergleich der beiden Ag-Linien liegt eine Kontrolle der spektroskopischen Meßmethode. Ferner ergibt sich aus Messungen von Füchtbauer und Joos (20) die Konstante  $C$  der Gleichung (4) für das Cäsiumdublett gegenüber der Hg-Linie 2537. Betrachtet man Cäsium, was allerdings nicht streng richtig ist, als Homologes des Silbers, so läßt sich untersuchen, mit welcher Näherung sich die „Methode der spektroskopischen Dampfdruckmessung“ auf den Vergleich zweier Linien verschiedenen Termtyps und nichthomologer Elemente (Ag und Hg) übertragen läßt. Aus dem Ausfall dieser Messung ergeben sich, weil die Vorbedingungen der Methode nicht zutreffen, natürlich *keinerlei Schlüsse auf den Mechanismus der Kathodenzerstäubung*, vielmehr umgekehrt muß ihr Resultat unter der Annahme eines atomaren Zerstäubungsvorgangs diskutiert werden.

Die Silberaufnahme Nr. 16 (s. Fig. 15) kam — durch drei gute andere Platten kontrolliert — unter entsprechenden Betriebsbedingungen und Belichtungsverhältnissen wie die Cadmiumaufnahme Fig. 11 zustande (1500 Volt, 50 Milliampere, 0,14 mm Argondruck;  $1\frac{1}{2}$  Min. bei Spektralbelichtung, 3 Min. Stufen bei 15 Ampere). Der grundsätzliche Unterschied zwischen den beiden Platten tritt aber sofort hervor und wird durch die Photogramme Fig. 16a und 16b der Ag-Linie 3281 bzw. Hg-Linie 2537 noch stärker betont: *Der Quecksilberdampfdruck bleibt von der Silberzerstäubung völlig unbeeinflusst.*

In Tab. 3 ist eine Auswertung der Aufnahme Nr. 16 gegeben; dabei sind die spektralen Einzelbilder in zeitlicher Folge numeriert und die Intensitätsverhältnisse der Linien noch ohne Korrekturen angeführt.

Tabelle 3

Bild Nr.	J 3383/3281	J 3281/2537
1	1:2,08	1:17,7
2	1:2,02	1:11,2
3	"	"
4	"	"
5	1:2,09	1:11,6
6	"	"
7	"	"
8	"	"

Die Korrektur für Bogenstrahlung und Dispersion bringt in das Intensitätsverhältnis der Dublettlinien 3383/3281 noch einen Faktor 1:1,3 hinein, näherungsweise die gleiche Korrektur ist aber auch in umgekehrtem Sinne anzubringen, um die Überstrahlung der Stufen bei 3383 durch die Cyanbanden des Kohlebogens in Rechnung zu stellen. *Die Kontrolle der Meßmethode führt also zu dem richtigen Intensitätsverhältnis der Dublettlinien.*

Legt man gemäß Analogieschluß zwischen Cäsium und Silber dem Faktor  $C$  für 3281/2537 den Wert 20 bei und multipliziert das in der Tabelle gegebene Intensitätsverhältnis Ag/Hg mit seinem Korrekturfaktor 1:16, so ergibt sich als spektroskopischer Dampfdruckwert, da der Hg-Vergleichsdampfdruck genau wie bei der Cd-Messung für Zimmertemperatur gesättigt eingestellt war:  $p_s = 2,7 \cdot 10^{-6}$  mm. Aus der Beschlagsdichte umgekehrt — 86  $\mu\mu$  in 510 Sek. — folgt ein Dampfdruck  $p_s = 2,2 \cdot 10^{-4}$  mm. Nimmt man an, daß die Unsicherheit in der Wahl des Faktors  $C$  das Endergebnis nicht größenordnungsmäßig verschiebt, so besagt das Resultat:

$\frac{p_s}{p_b} = 1:90$ , daß die Methode der spektroskopischen Dampfdruckmessung auf den Vergleich so verschiedenartiger Spektrallinien bei Anregung durch Elektronenstoß nicht mehr anwendbar ist.

#### 8. Der Ladungszustand der Zerstäubungsteilchen

Als die Frage nach der Teilchengröße dahin entschieden wurde, daß es sich um Atome handele, war damit eigentlich auch schon der indirekte Nachweis erbracht (vgl. Dampfdruckmessung aus der Beschlagsdichte), daß der Metallstaub primär ungeladen ist. Trotzdem war es wünschenswert, dies Resultat

durch einen direkten experimentellen Beweis zu stützen. So wurden (vgl. Fig. 17) an der Auffangschutzplatte  $G-G$  zwei Zinkbleche von 6,5 cm Länge und 2,5 cm Breite isoliert derart befestigt, daß sie einen Kondensator von 3 cm Plattenabstand und 2 cm Tiefe vor der eigentlichen Auffangplatte bildeten. An die Platten wurde eine Potentialdifferenz gelegt und bei ungestörter Primärentladung (Dunkelraumgrenze  $D-D$ ) die Beschlagsdichte als Funktion dieser Querspannung untersucht: als Kathodenmetall diente Silber.

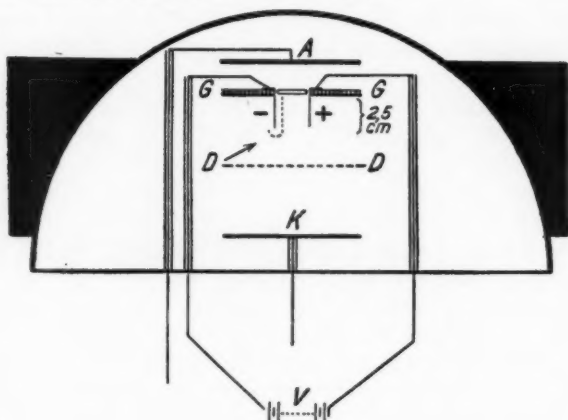


Fig. 17

Es zeigte sich, daß Potentialdifferenzen bis 300 Volt keinerlei Einfluß auf die Gleichmäßigkeit der entstehenden Schichten ausübte. Bei 550 Volt hingegen, der höchsten, wegen der primären Ionisation erreichbaren Querspannung trat im ganzen Dunkelraumbereich der *negativen* Platte eine *erhebliche Verstärkung* des Metallbeschlages auf.<sup>1)</sup> Daraus ist wiederum zu schließen, daß die *Primäratome ungeladen* sind und erst durch Stoßionisation in starken elektrischen Feldern zu *Kationen* werden können.

1) Güntherschulze beobachtet an seinen Niederschlagsbildungen (Ztschr. f. Phys. 36. S. 570. 1926), ähnlich wie hier, eine besonders große Dichte innerhalb des optischen Fallraums. Bei seinen Betriebsbedingungen — hoher Gasdruck und große Stromdichte — dürfte entsprechend Stoßionisation die Ursache sein.

## Zusammenfassung

Die Themafrage nach Art und Ladungszustand der bei der Kathodenzerstäubung emittierten Metallteilchen wurde experimentell dahin beantwortet, daß es sich *primär* — wenigstens zu einem sehr großen Prozentsatz — um *ungeladene Atome* handelt. Dieser Beweis konnte an den fliegenden Partikeln selbst erbracht werden durch eine *neue Methode der „spektroskopischen Dampfdruckmessung“* in Kombination mit einer *„Dampfdruckmessung aus der Beschlagsdichte“*.

Die Benutzbarkeit der spektroskopischen Methode, deren Anwendungsmöglichkeiten nicht mit dem vorliegenden Fall erschöpft sind, hängt von der Beachtung einer *Reihe optischer Vorbedingungen* ab, die *eingehend formelmäßig diskutiert* wurden. Die Untersuchung des Zerstäubungsvorgangs selber verlangte die *Schaffung einer höchsten Ansprüchen genügenden Zerstäubungsapparatur*.

Für die ausschlaggebenden *Versuche* kam nur *Cadmium als Kathodenmetall* in Frage; durch *Messungen am Zink und Silber* wurden die Resultate ergänzt. *Außer dem oben vorweggenommenen Endergebnis* läßt sich als *neues experimentelles Resultat* der Arbeit die *Beobachtung eines besonderen Absorptionseffektes bei der Cadmiumzerstäubung* anführen.

Diese Arbeit war anfänglich mit *Hrn. Prof. Joos*, der jedoch bald wegen dringlicherer Aufgaben ausschied, gemeinsam geplant worden; ihm verdanke ich den Hinweis, die *Hg-Linie* zum Intensitätsvergleich heranzuziehen, Mitarbeit bei den ersten Vorversuchen und auch späterhin manchen guten Rat, wofür ich ihm auch an dieser Stelle herzlichst danken möchte.

Mein hochverehrter Lehrer, *Hr. Geheimrat M. Wien*, stellte mir weitherzig alle Mittel des Instituts zur Verfügung, die Notgemeinschaft deutscher Wissenschaft unterstützte die Arbeit finanziell; *Hr. Prof. Straubel*, Leiter der Firma Carl Zeiss, gewährte großzügig die Möglichkeit, das Zerstäubungsgefäß bei der Firma Schott & Genossen herstellen zu lassen, die Gesellschaft für Lindes Eismaschinen überließ unentgeltlich eine Argonbombe. Allen diesen Stellen und nicht zuletzt *Hrn. Ingenieur Pfannenschmidt* von der Firma Schott, der

nach einem ganz neuartigen Verfahren unter Berücksichtigung aller Wünsche die Quarzglocke herstellte, bin ich sehr zu Dank verpflichtet.

Jena, Physikalisches Institut d. Univ., 6. Mai 1926.

---

#### Literaturverzeichnis

- 1) J. Pflücker, Pogg. Ann. 103. S. 90. 1858.
- 2) W. Crookes, Proc. of Royal. Soc. 50. S. 88. 1891.
- 3) F. Rother u. K. Lauch, Physik. Ztschr. 24. S. 462. 1923.
- 4) A. Riede, Ztschr. f. Phys. 28. S. 177. 1924.
- 5) V. Kohlschütter u. A. Noll, Ztschr. f. Elektrochemie 18. S. 419. 1912.
- 6) N. Galli, Diss. Göttingen 1913.
- 7) M. Knoll, Diss. T. H. München. S. 107. 1923.
- 8) M. L. Houllévigüe, C. R. 148. S. 1320. 1909.
- 9) M. L. Houllévigüe, C. R. 150. S. 1237 u. 1683. 1910.
- 10) M. Knoll, Diss. T. H. München 1923.
- 11) E. Paschen, Ann. d. Phys. 71. S. 142. 1923.
- 12) W. Wien, Ann. d. Phys. 60. S. 617. 1919.
- 13) J. Stark u. G. Wendt, Ann. d. Phys. 38. S. 669. 1912.
- 14) R. Ladenburg, Ztschr. f. Phys. 4. S. 451. 1921.
- 15) W. Kuhn, Naturwissenschaften 14. S. 48. 1926.
- 16) G. Gehlhoff, Verhandlg. d. Deutsch. Phys. Ges. 9. S. 271. 1911.
- 17) G. Hansen, Ztschr. f. Phys. 29. S. 356. 1924.
- 18) F. Patzelt, Ztschr. f. techn. Phys. 4. S. 66. 1923.
- 19) P. P. Koch, Ann. d. Phys. 30. S. 864. 1909.
- 20) Chr. Füchtbauer, G. Joos und O. Dinkelacker, Ann. d. Phys. 71. S. 223. 1923.

(Eingegangen 8. Mai 1926)

---

3. *Über eine neue Methode zur Bestimmung des Wirkungsquerschnittes gegenüber langsamen Elektronen<sup>1)</sup>*;

von *Martin Rusch*

Zweck der Methode

§ 1. Die Versuche von A. Glaser<sup>2)</sup> „Über eine neue Erscheinung am Diamagnetismus der Gase“ lassen vermuten, daß sich auch diamagnetische Atome und Moleküle im Magnetfelde orientieren. Eine Bestätigung oder Widerlegung dieser Vermutung erscheint für die Erforschung des Baues derartiger Teilchen so wichtig, daß es notwendig ist, eine Methode zur direkten Untersuchung der Frage der Orientierung zu ersinnen und durchzuführen. Prinzipiell können folgende zwei Arten von Versuchen darüber Aufschluß geben:

§ 2. Einmal kann man einen Atomstrahl<sup>3)</sup>, dessen Teilchen im homogenen Magnetfelde gerichtet sind, durch einen Raum senden, der unter einem dem ersten gleichgerichteten homogenen Magnetfelde steht. Vergleicht man dann den auf dem Auffangeplättchen sich abzeichnenden Atomstrahlquerschnitt, wenn sich einmal im Versuchsraume höchstes Vakuum, das andere Mal Gas von geringem Druck befindet, dann würde von einer — durch die Anwesenheit des Gases bedingten — Verbreiterung des Atomstrahlquerschnittes, sofern diese unsymmetrisch ausfiele, auf eine Orientierung der Gasteilchen im Magnetfelde zu schließen sein.

1) Diese Untersuchung ist im Physikalischen Institut der Universität Tübingen angestellt. Ich bin dessen Leiter, Hrn. Prof. Gerlach, für die — durch Übertragung einer Notgemeinschafts-Assistentenstelle des Elektrophysik-Ausschusses — gewährte Arbeitsmöglichkeit, für Überlassung der Apparate und gelegentliche Diskussionen zu aufrichtigem Danke verpflichtet. Dem Elektrophysik-Ausschuß sei auch an dieser Stelle der beste Dank ausgesprochen.

2) A. Glaser, Ann. d. Phys. 75. S. 459. 1924 u. 78. S. 641. 1925.

3) W. Gerlach, Z. B. Ergebn. d. exakt. Naturwiss. III. S. 182. 1924.

§ 3. Ein zweiter Versuch, der wegen der viel feineren Sonden, mit denen gearbeitet wird, tiefer in die Kenntnis der Atomkraftfelder einzudringen verspricht, ist die Untersuchung des Wirkungsquerschnittes (W.Q.) gegenüber langsamen Elektronen<sup>1)</sup>; und zwar derart, daß man im Versuchsraum einmal ein zur Elektronenstrahlrichtung senkrecht, das andere Mal parallelgerichtetes Magnetfeld herrschen läßt. Dem Elektronenstrahl stellt sich dann — vom Standpunkt der Orientierungshypothese aus betrachtet — im ersten Falle ein Querschnitt der Teilchen entgegen, der die magnetische Vorzugsachse in seiner Ebene enthält; im zweiten Falle der zu dieser Achse senkrechte Querschnitt des Teilchens. Eine Verschiedenheit der auf diesen beiden Wegen erhaltenen W.-Q.-Funktionen würde die Richtigkeit der Orientierungshypothese beweisen und Kenntnisse über die Art der Atomkraftfelder vermitteln.

Im Verlaufe von Untersuchungen über diese Frage gelang es mir, eine neue Methode zur W.-Q.-Messung auszuarbeiten; über diese soll im folgenden berichtet werden.

#### Prinzipielles zur Methode

§ 4. Es ist bisher nur eine<sup>2)</sup> magnetisch streng definierte Methode zur W.-Q.-Messung angegeben und zwar von C. Ramsauer.<sup>1)</sup> Deren Merkmale sind: 1. Die Trennung der Elektronen nach ihren Geschwindigkeiten erfolgt durch ein *senkrecht* zur Strahlrichtung stehendes Magnetfeld. 2. Daher wird eine durch die Vorzugsachse gehende Teilchenebene als W.-Q. gemessen. („W.-Q.-Messung im *transversalen* Magnetfelde.“)

Im Gegensatz zu ihr steht die hier angegebene Methode zur W.-Q.-Messung im *longitudinalen* Magnetfelde. Bei ihr ist das zur Monochromatisierung angewandte Magnetfeld dem Elektronenstrahl praktisch *parallel* gerichtet. Dadurch wird

1) C. Ramsauer, Z. B. Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 19. S. 345. 1923.

2) Alle im sogenannten magnetfeldfreien Raume angestellten Untersuchungen sind bis zur Klärung der Orientierungsfrage als (in obigem Sinne) undefiniert anzusehen, da nach einer Extrapolation der Glaser'schen Felddruckbeziehung 1 Proz. des Erdmagnetfeldes bei z. B. 0,1 mm Druck bereits genügen würde, um eine Orientierung herzustellen. Aus diesem Grunde wird die vom Verf. angekündigte ausführliche Beschreibung der in Danzig vorgetragenen Versuche (Phys. Ztschr. 26. S. 743. 1925) bis zur Klärung der Orientierungsfrage zurückgehalten.

der zur magnetischen Vorzugsachse senkrecht stehende Teilchenquerschnitt als W.-Q. gemessen.

§ 5. Beiden Anordnungen liegt die von C. Ramsauer angegebene Differenzmessungsmethode zugrunde, die die Untersuchungen unabhängig von Schwankungen in der Elektronenquelle macht. Die Longitudinalmethode hat den Vorzug der leichteren Justierbarkeit (Blenden auf einer Geraden, gegen Blenden auf einem Kreise) und den Vorteil, daß sie bei der Monochromatisierung zugleich fokussierend wirkt. Sie hat den Nachteil, daß die Elektronenstrahlrichtung nicht exakt parallel der Magnetfeldrichtung steht, sondern nur — durch geeignete Dimensionierung und Anordnung der Blenden — mit beliebiger Genauigkeit der idealen Parallelrichtung angenähert werden kann.

§ 6. H. Busch<sup>1)</sup> hat mit seiner „ $e/m$ -Bestimmung im longitudinalen Magnetfelde“ die Methode der Monochromatisierung im longitudinalen Magnetfelde bereits indirekt vorgezeichnet. Sie wird zur W.-Q.-Messung im folgenden mehr zur Erzeugung eines Elektronenstrahles im longitudinalen Magnetfelde, als zur Trennung nach Geschwindigkeiten benutzt; sie sei aber ihrer prinzipiellen Wichtigkeit wegen ausführlich behandelt.

Treten durch die zunächst punktförmig gedachte Blende  $B_1$  Elektronen der Geschwindigkeit  $v$  unter dem Winkel  $\vartheta$  gegen

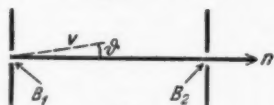


Fig. 1

die Blendennormale  $n$  aus, so beschreiben sie unter der Wirkung eines homogenen,  $n$  parallel gerichteten Magnetfeldes  $H$  Schraubenlinien um einen Zylinder vom Radius  $r$ ; jeder zu einem Wertetripel  $v, \vartheta, H$ , gehörende Zylinder enthält die Gerade  $n$  in seiner Mantelfläche. Die genannten Größen sind durch die bekannte Beziehung

$$(1) \quad \frac{e}{m} \cdot H \cdot r = v \cdot \sin \vartheta$$

1) H. Busch, Phys. Ztschr. 23. S. 438. 1922. Vgl. hierzu E. Riecke, Ann. d. Phys. 13. S. 191. 1881.

verknüpft;  $e/m$ , die spezifische Ladung der Elektronen, ist im folgenden für die hier in Anwendung kommenden langsamen Strahlen konstant  $= 1,77 \times 10^7$  gesetzt.

Führt<sup>1)</sup> man die Zeit  $\tau$  ein, in der ein Elektron um seinen Zylinder herumläuft, also die Zeit zwischen zwei Durchgängen durch die Blendennormale, so wird für die Longitudinalgeschwindigkeit  $v \cdot \cos \vartheta = u$

$$(2) \quad l = v \cdot \cos \vartheta \cdot \tau = u \cdot \tau$$

und für die Transversalgeschwindigkeit  $v \cdot \sin \vartheta$

$$(3) \quad 2\pi r = v \cdot \sin \vartheta \cdot \tau$$

Aus (2) und (3) folgt

$$(4) \quad \operatorname{tg} \vartheta = \frac{2\pi r}{l}$$

Aus (1), (2) und (3) folgt

$$(5) \quad \frac{e}{m} \cdot H = \frac{2\pi u}{l} = \frac{2\pi \cdot v \cdot \cos \vartheta}{l}$$

Gl. (5) besagt: *Alle* mit gleicher Longitudinalgeschwindigkeit durch  $B_1$  hindurchfliegenden Elektronen werden in einem um die Strecke  $l$  von  $B_1$  entfernten Punkte  $B_2$  der Blendennormalen wieder vereinigt.

Es liegt nahe, diese ungeheuer stark fokussierende Wirkung zur Erzeugung eines Elektronenstrahles von (innerhalb angegebener Grenzen) einheitlicher Geschwindigkeit zu benutzen, da

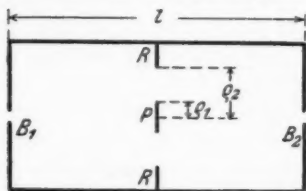


Fig. 2

sich  $\cos \vartheta$  bei einer Änderung von  $\vartheta$  in der Nähe  $\vartheta = 0$  nur wenig ändert. Zur praktischen Ausgestaltung eines brauchbaren Elektronen-„Monochromators“ sind folgende zwei Punkte zu beachten (Fig. 2).

<sup>1)</sup> Über eine Zusammenstellung der durch Hinzunahme eines elektrischen Feldes verallgemeinerten Bewegungsgleichungen vgl. H. Diesselhorst: Elster-Geitel-Festschrift S. 318. 1915.

1. Der  $\vartheta$ -Bereich wird durch die zwischen den beiden Blenden  $B_1$  und  $B_2$  ( $\overline{B_1 B_2} = l$ ) zentrierten Stücke, die Platte  $P$  ( $\phi = 2\rho_1$ ) und den Ring  $R$  (innerer  $\phi = 2\rho_2$ ) begrenzt.

2. Die der Magnetfeldrichtung exakt parallel fliegenden, also nicht der monochromatisierenden Wirkung unterworfenen Elektronen werden durch die Platte  $P$  ausgeblendet.

Steht diese Anordnung in einem der Blendenachse parallel gerichteten Magnetfelde  $H$ , so gelangen von den aus der Elektronenquelle  $E$  durch  $B_1$  fliegenden Elektronen nur diejenigen durch  $B_2$ , die eine durch (5) gegebene Longitudinalgeschwindigkeit besitzen. Der  $\vartheta$ -Bereich ist begrenzt durch (4).

$$\operatorname{tg} \vartheta_1 = \frac{\pi}{l} \rho_1 \quad \text{und} \quad \operatorname{tg} \vartheta_2 = \frac{\pi}{l} \rho_2$$

und die Gesamtgeschwindigkeit durch die Werte  $v_1$  und  $v_2$

$$v_1 = \frac{u}{\cos \vartheta_1} = u \sqrt{1 + \left(\frac{\pi}{l} \rho_1\right)^2}; \quad v_2 = u \sqrt{1 + \left(\frac{\pi}{l} \rho_2\right)^2}$$

und die im Spannungsmaß ausgedrückten Geschwindigkeiten:

$$V_1 = U \left[ 1 + \left(\frac{\pi}{l} \rho_1\right)^2 \right] \quad \text{und} \quad V_2 = U \left[ 1 + \left(\frac{\pi}{l} \rho_2\right)^2 \right]$$

Der Mittelwert  $V = \frac{1}{2}(V_1 + V_2)$  ist mit dem Fehler  $\pm \Delta V$  behaftet:

$$\Delta \cdot V = \frac{1}{2} \frac{\pi^2}{l^2} (\rho_2^2 - \rho_1^2) \cdot U$$

Tabelle 1

Beispiel Nr.	$\rho_1$ mm	$\rho_2$ mm	$V/U$	$\Delta$ Proz.	$F$
1 <sup>1)</sup>	1,0	1,5	1,018	$\pm 0,7$	6
2	0,5	1,5	1,014	$\pm 1,1$	10
3	0,5	3,0	1,051	$\pm 4$	30
4	5,0	5,5	1,304	$\pm 1,8$	15

1) Selbst bei der im Beispiel 1 erreichten Homogenität ist die fokussierende Wirkung noch so stark, daß es aussichtsreich erscheint, die noch nicht allgemein als endgültig anerkannte (vgl. P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten, S. V u. VI. 1925) Größe der He-Ionisierungsspannung — unter Umgehung einer Kontaktpotentialkorrektur — mit magnetischer Geschwindigkeitsbestimmung direkt experimentell zu bestimmen.

Anm. b. d. Korr.: Die hier vorgeschlagene Messung ist kürzlich für Hg mit Hilfe eines transversalen Magnetfeldes durchgeführt. E. O. Lawrence, Phys. Rev. 27. S. 515. 1926.

Einige Zahlenbeispiele in Tab. 1 mögen die Fehlergrenzen (für  $l = 30$  mm berechnet) erläutern. Setzt man — was keineswegs immer zutrifft — voraus, daß die durch  $B_1$  fliegenden Elektronen keine Richtung bevorzugen, so ist der Raumwinkel  $F$  berechenbar, aus dem alle Elektronen nach  $B_2$  fokussiert werden. Er ist für die Beispiele in Einheiten desjenigen Raumwinkels angegeben, der einer (sehr groß gewählten) Blende vom Durchmesser 2 mm an der Stelle  $B_2$  entspricht.

§ 7. *Elektronen höherer Ordnung.*<sup>1)</sup> Prinzipiell können natürlich (Gl. 5) bei einem Felde  $H$  außer den Elektronen „erster Ordnung“, d. h. außer denen, die *nach einmaligem Umlauf* um den gedachten Zylinder den Blendenpunkt  $B_2$  treffen, auch die Elektronen 3., 5., 7., ... Ordnung mit einer Geschwindigkeit  $\frac{1}{3} v$ ,  $\frac{1}{5} v$  ..... durch  $B_2$  aus dem Monochromator austreten, da sie bei diesen Geschwindigkeiten beim 3., 5. ... Durchlaufen der Blendenachse gerade auf  $B_2$  treffen. Die graden Ordnungen werden, da sie alle durch die Mitte von  $P$  gehen müßten, ausgeblendet.<sup>2)</sup>

Diese Elektronen höherer Ordnung können erst dann — die Monochromatisierung gefährdend — störend auftreten, wenn die zwischen der Elektronenquelle und der Blende  $B_1$  herrschende wahre Spannung mindestens 9mal kleiner ist als die Spannung derjenigen Elektronen, die gerade fokussiert werden sollen. Dies ist bei Messungen oberhalb 1 Volt im allgemeinen nicht der Fall. Will man wesentlich unter die Geschwindigkeit 1 Volt herunter gehen, so braucht man nur noch *eine* weitere Blende einzufügen, die die Elektronen 3. Ordnung abfängt und erhält dann eine bis zu  $\frac{1}{25}$  Volt herab rein bleibende monochromatisierende und zugleich fokussierende Wirkung.<sup>3)</sup>

1) Es wird bei der Wahl der abkürzenden Bezeichnungen die optische Analogie weitergeführt.

2) Man erhält übrigens leicht bei entsprechender Verdoppelung des Magnetfeldes die Elektronen 2. Ordnung, wenn man  $2\varphi_1$  kleiner wählt als den Durchmesser der Blenden  $B_1$  und  $B_2$ . Ist  $2\varphi_1$  nahe gleich diesem  $\phi$ , so ist auf eine besonders exakte Justierung zu achten, wenn die Elektronen 2. Ordnung sicher ausgeblendet werden sollen. Eine Entscheidung, ob man es bei dem gerade herrschenden Magnetfelde mit Elektronen 1. oder höherer Ordnung zu tun hat, ist bei angenäherter Kenntnis der zwischen  $E$  und  $B_1$  herrschenden Spannung nach Gl. 5 leicht zu treffen.

3) Diese Methode ist also zur quantitativen W.-Q.-Messung gegenüber langsamsten Elektronen besonders geeignet. Eine Erweiterung in dieser Richtung ist in Angriff genommen.

§ 8. Durch Verwendung von Blenden endlicher Weite werden die in Tab. 1 für punktförmige Blenden angegebenen  $\Delta$  größer. Die mit einer Dimensionierung wie Beispiel 3 aufgenommene Kurve (Fig. 3) stellt für Blenden- $\phi = 0,4$  mm die Elektrizitätsmengen  $M$  dar, die bei dem jeweiligen Magnetfelde aus dem Monochromator austreten, wenn zwischen  $E$  und  $B_1$  eine (nach § 16 noch zu korrigierende) Spannung von 9 Volt herrscht. Die bei allen gleichartigen Kurven im Bereich zwischen 4 und 30 Volt etwa 5 Proz. der zum Maximum gehörenden Magnetstromstärke betragende Halbwertsbreite zeigt, daß auch in der praktischen Anwendung die theoretisch berechneten Fehler nicht wesentlich überschritten werden; denn einer Halbwertsbreite von (im Mittel aller Kurven) 5,3 Proz. entspricht ein  $\Delta$  von 5,3 Proz., während das berechnete 4 Proz. beträgt.

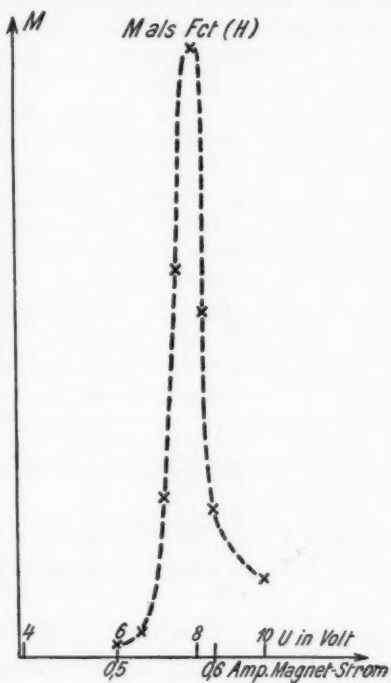


Fig. 3

§ 9. Der Elektronenmonochromator im longitudinalen Magnetfelde wurde einer W.-Q.-Meßanordnung vorgeschaltet. Mit „Wirkungsquerschnitt  $\alpha_0$ “ wird mit C. Ramsauer<sup>1)</sup> „die wirksame Querschnittssumme aller Moleküle“, die in 1 ccm bei 0° C und 1 mm Hg-Druck enthalten sind, bezeichnet. Unter „wirksamer Querschnitt“ ist dabei diejenige Molekülfläche zu verstehen, bei deren Durchquerung ein Elektron in seiner

1) C. Ramsauer, a. a. O.

Richtung oder in seiner Geschwindigkeit derart beeinflusst wird, daß es aus dem Strahl ausscheidet. Die Größe einer gerade noch meßbaren Beeinflussung ist durch die Durchmesser der den Strahl begrenzenden Blenden prinzipiell gegeben.<sup>1)</sup> Im vorliegenden Falle ist der Strahl durch die Blenden  $B_2$  und  $B_3$  (Fig. 4) gegeben. Der W.-Q.  $\alpha_0$  wird aus der Gleichung

$$(6) \quad \frac{i_2}{J_2} = \frac{i_1}{J_1} e^{-\alpha_0(p_1 - p_2)L}$$

erhalten.

$L$  ist die zwischen  $B_2$  und  $B_3$  von den Elektronen durchmessene Strecke (vgl. § 15).

$p_1$  und  $p_2$  sind die auf  $0^\circ$  bezogenen Gasdrucke.

$I_1$  und  $I_2$  sind die Elektronenmengen, die bei den entsprechenden Drucken während eines Zeitintervalls durch  $B_3$  gelangen.

$i_1$  und  $i_2$  sind die entsprechenden Mengen, die gleichzeitig durch  $B_3$  gelangen.

Das Prinzipielle der Meßanordnung ist in Fig. 4 gezeichnet. Das über dem ganzen Versuchsraume herrschende Magnetfeld

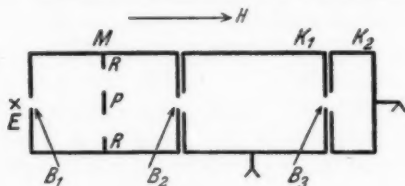


Fig. 4

vereinigt die durch  $B_1$  fliegenden Elektronen einer durch Gl. (5) definierten Geschwindigkeit zum ersten Male in  $B_2$ , und da  $B_1 B_2 = B_2 B_3 = l$  gewählt ist, zum zweiten Male in  $B_3$ .  $E$  ist die Elektronenquelle,  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $P$  und  $R$  bilden den Monochromator; in dem Faraday-Käfig  $K_2$  werden die Elektronen-

1) Der Einfluß dieser Mindestgröße einer gerade noch meßbaren Beeinflussung ist noch nicht geklärt. Mit der vorliegenden Methode ist eine Untersuchung dieser Frage wegen der leichten Auswechselbarkeit der Blenden (im wesentlichen kommt  $B_3$  in Frage) praktisch ausführbar und in Vorbereitung. (Vgl. Anmerkung 3, S. 723.)

2) Vgl. Anm. 1, S. 708 Die Indices beziehen sich auf die Gasdrucke  $p_1$  und  $p_2$ , wobei  $p_1$  in der Regel Vakuum bedeutet.

mengen  $i$  aufgefangen; diese  $i$  werden durch die jeweils in dem Käfig  $K_1$  zurückbleibenden Elektronenmengen zu den  $I$  ergänzt.

Dieses Zurückbleiben eines Teiles der Elektronen ist durch mehrere Gründe bedingt. 1. Durch die geometrische Anordnung und die nicht völlig zu erreichende Monochromatisierung. 2. Durch den Dampfdruck der Restgase. Diese beiden Gründe bedingen das Zurückbleiben eines vom Gasdruck  $p$  unabhängigen Prozentsatzes der jeweiligen  $I$ . Infolge der durch die Differenzmessung bedingten Division werden beide Effekte bei der Messung von  $\alpha_0$  ausgeschaltet;<sup>1)</sup> es bleibt allein der dritte Grund für ein Zurückbleiben bestehen, nämlich: die Beeinflussung der Elektronen durch die der Druckdifferenz  $p_2 - p_1$  entsprechenden Gasmenge.

#### Die Meßanordnung

§ 10. Fig. 5 stellt die Maßskizze der Versuchsanordnung dar. In ihr erkennt man nach dem Vorhergehenden leicht:

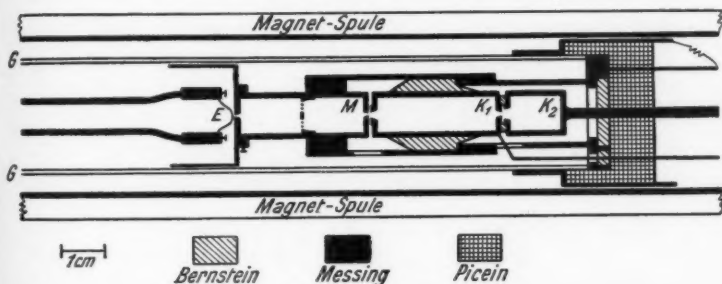


Fig. 5

Die Elektronenquelle  $E$ , ein auf Rotglut geheiztes Platinband mit Oxydbelag.

Den Monochromator  $M$ ; seine Blenden haben 0,4 mm  $\phi$  seine Schutzplatte ( $\phi = 1$  mm) wird von einem angeklemmten Messingdraht in dem einschiebbaren Ringe gehalten.

1) In der Ausschaltung dieser und anderer störender Nebeneffekte, wie Schwankung in der Elektronenemission usw., ist der Wert der von C. Ramsauer angegebenen Differenzmeßmethode begründet; sie ist als die einzige exakte Methode zur W. Q.-Messung anzusehen.

Den Faraday-Käfig  $K_1$ , in dem der W.-Q. gemessen wird; seine hintere Blende  $B_3$  hat einen  $\phi$  von 1 mm.

Den zweiten Käfig  $K_2$ .

Auf dem vorderen Ende des Monochromators sitzt eine Schutzplatte mit Schutzzylinder, um zu vermeiden, daß „falsche“ Elektronen auf Umwegen durch die Luftlöcher an die Käfige gelangen. Die ganze Anordnung außer  $E$  hängt an einer mit Picein auf das Glasrohr  $G$  aufgekitteten Messingplatte und ist — außer  $K_1$ ,  $K_2$  und deren Zuleitungen — dauernd geerdet. Für elektrostatischen Schutz der gesamten Meßanordnung ist genügend Sorge getragen. Die durch einen Schliff eingeführte Elektronenquelle  $E$  kann auf ein beliebiges Potential gegen Erde geladen werden. Das Ganze steckt in einer (verkürzt gezeichneten) Magnetspule, deren Achse mit der Blendenachse zusammenfällt und der Richtung des Erdmagnetfeldes parallel gestellt ist. Eine Quarzstufenstrahlpumpe und ein unmittelbar vor das Versuchsgefäß geschaltetes Absorptionsrohr, das zur Vermeidung von Hg- und Fettdämpfen in ein Aceton-Kohlensäurekühlgemisch gesteckt war, vervollständigen die Anordnung.

§ 11. *Direkte Messung des Doppelverhältnisses*  $\frac{i_1 J_2}{i_2 J_1}$ . Zur Berechnung des W.-Q. benötigt man die Kenntnis von  $\frac{i_1}{i_2}$  und  $\frac{J_1}{J_2}$  (Gl. 6). Um diese Werte direkt, d. h. ohne Addition von Elektronenmengen, und gleichzeitig zu erhalten, wurde folgendes

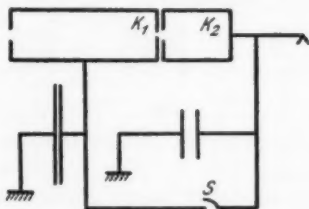


Fig. 6

Meßverfahren angewandt. Zunächst wird (Fig. 6)  $K_2$  mit dem Elektrometer verbunden,  $E$  eine Zeitlang geglüht und dann  $i_1$  mengen elektrisch bestimmt:  $i_1 = c_1 a_1$  Skt. Währenddessen sammeln sich die gleichzeitig nach  $K_1$  gelangenden Elektronen auf einem Kondensator großer Kapazität an; dann wird —

ohne Erdung von  $K_2$  — der Schlüssel  $S$  geschlossen und so die gesamte aus dem Monochromator austretende Elektronenmenge auf das Elektrometer und die angehängten Kapazitäten verteilt und  $J_1$  direkt gemessen:  $J_1 = C_1 A_1$  Skt. Wiederholt man mit der gleichen Anordnung die Messungen bei einem zweiten Drucke  $p_2$ , so erhält man  $i_2 = c_1 a_1$  Skt. und  $J_2 = C_1 A_2$  Skt. Die Proportionalitätskonstanten, die nur von der Elektrometerempfindlichkeit und den jeweils angehängten Kapazitäten abhängen, sind gleich geblieben und fallen bei der Quotientenbildung heraus:  $\frac{i_1}{i_2} = \frac{a_1}{a_2}$  und  $\frac{J_1}{J_2} = \frac{A_1}{A_2}$ . Durch Bildung des Doppelverhältnisses fallen weiterhin wegen  $\frac{i_1}{J_1}$  und  $\frac{i_2}{J_2}$  die Schwankungen der Elektronenquelle heraus, so daß der Bruch  $\frac{i_1 J_2}{i_2 J_1} = \frac{a_1 A_2}{a_2 A_1}$  durch die unmittelbar am Elektrometer abgelesenen Skalenteilwerte ausdrückbar ist. Diese Meßmethode, die die Addition der Mengen, die nach  $K_1$  und nach  $K_2$  gelangen, umgeht, ist so lange möglich, als die durch gegenseitige Beeinflussung der Käfige eintretende Änderung der Mengenempfindlichkeiten klein bleibt. Dies ist durch die Form der Blendenvorsprünge und geeignete Zusatzkapazitäten leicht zu erreichen.

Jede Messung  $\frac{i_2}{J_2}$  bei einem Drucke  $p_2$  wurde in zwei gleichartige Vakuummessungen  $\frac{i_1}{J_1}$  eingeschlossen. Ein Bartelsches Quadrantelektrometer von etwa  $9 \times 10^{-14}$  Coulomb/Skt. diente als Meßinstrument.

§ 12. *Das Magnetfeld.* Zur Erzeugung des notwendigen longitudinalen Magnetfeldes wurde eine 23 cm lange Spule, die in 5 Lagen auf ein Messingrohr gewickelt war, verwandt; sie war unter größter Sorgfalt gleichmäßig bewickelt worden. Der — wegen des endlichen Verhältnisses von Länge zu Breite — zu errechnende Korrektionsfaktor hatte in der Mitte den Wert 0,9818 und im Abstände 3,5 cm von der Mitte 0,9762, so daß auf der zur Messung benötigten Länge von 6,5 cm das Magnetfeld sicher bis auf 0,6 Proz. konstant war. Als Mittelwert wurde der graphisch gefundene Wert 0,9800 benutzt, der die Beziehung zwischen Magnetfeld und Stromstärke zu  $H$  (in Gauß) = 33,25  $i$  (in Ampere) ergab. Zu diesem Felde war

das erdmagnetische Feld, dessen Richtung mit der von  $H$  zusammen fiel, in der Regel zu addieren.

In dem zur Verfügung stehenden Zimmer, das durch eine Reihe von eisernen Leitungsröhren magnetisch stark gestört war, ist mit einer Homogenität des Erdfeldes nicht zu rechnen gewesen; deshalb wurden die Messungen zunächst nur bis  $1,8 \sqrt{\text{Volt}}$  Elektronengeschwindigkeit ausgedehnt. Eisenteile waren selbstverständlich aus der näheren Umgebung des Versuchsgefäßes entfernt und durch Holz, Messing oder Aluminium ersetzt worden.

§ 13. Als *Versuchsgas* wurde Argon benutzt; es war von Linde zur Verfügung gestellt worden<sup>1)</sup>, und enthielt weniger als 0,01 Proz.  $O_2$  und weniger als 0,3 Proz.  $N_2$  und war vielleicht durch geringe Spuren von Kohlenwasserstoffen, die aus dem Stahlaufbewahrungsgefäß hätten kommen können, verunreinigt. Letztere dürften zum Teile durch die Kühlung beseitigt worden sein. Da bei dieser Art der Messungen die von Verunreinigungen des Versuchsgases herrührenden Fehler im allgemeinen<sup>2)</sup> deren Prozentgehalt nicht übersteigen, wurde — für die zunächst erreichte Genauigkeit (§ 14) — das Argon als praktisch rein betrachtet.

§ 14. *Druckbestimmung und Fehlerschätzung.* Ein Manometer, das Drucke von einigen  $10^{-3}$  mm Hg auf einige Prozent genau zu messen gestattete, stand leider nicht zur Verfügung; deshalb wurde die Druckmessung wie folgt vorgenommen: Aus einem großen Gasbehälter, der Argon unter 20,5 mm Druck enthielt, wurde mit Hilfe einer Doppelhahnschleuse die zur Messung nötige Gasmenge in die Apparatur hineingelassen; dadurch war gewährleistet, daß immer bei dem gleichen Drucke oder bei dessen Vielfachen ( $2 \times$ ,  $3 \times$ ,  $4 \times$ ) gearbeitet wurde. Das zur Berechnung des absoluten Druckbetrages nötige Volumenverhältnis von Schleuse und Apparatur wurde bei Atmosphärendruck mit Hilfe eines selbstgefertigten Rotations-

1) Hrn. Dr. Pollitzer sei auch an dieser Stelle für seine lebenswürdige Hilfe durch Überlassung des Argons mein wärmster Dank ausgesprochen.

2) Solange nämlich die Verunreinigungen im benutzten Geschwindigkeitsgebiete keine wesentlich höheren W.-Q. zeigen als das Versuchsgas.

manometers nach U. v. Rheden<sup>1)</sup> (Meßbereich  $10^{-3}$  bis  $10^1$  mm Hg) mit 4 Proz. Genauigkeit bestimmt. Der absolute Fehler der W.-Q.-Werte kann deshalb im schlimmsten Falle 5 Proz. betragen, da alle anderen, nicht durch einseitig wirkende Fehlerquellen bedingten Versuchsfehler beim Mittelwert 1 Proz. nicht überschreiten dürften. Eine Fehlerschätzung ist bei derartigen Messungen am besten aus den Abweichungen selbst zu ersehen (vgl. Tab. 3).

§ 15. *Der „wirkende Weg“  $L$ .* Der Weg, den die Elektronen zwischen den Blenden  $B_2$  und  $B_3$  (Fig. 4) zurücklegen, ist gleich der in Gleichung (6) auftretenden Strecke  $L$ , auf der die auf die Elektronen ausgeübte Wirkung der Atomquerschnitte gemessen wird.  $L$  ist größer als der Blendenabstand  $l$  und beträgt bei der benutzten Anordnung (Beispiel 3 der Tab. 1) am Rande von  $P$  30,14 mm und am Rande des Ringes 31,45 mm.  $L_{\text{gemittelt}} = 30,8$  mm.

#### Fehlerquellen und Vorsichtsmaßregeln<sup>2)</sup>

§ 16. *Elektrostatische Felder.* Da im Innern des Monochromators und des Käfigs  $K_1$  elektrische Felder — hervorgerufen durch Kontaktpotentiale, Ladung der Käfige und Felddurchgreifung — die Bahn der Elektronen störend beeinflussen können, wurden folgende Vorsichtsmaßregeln getroffen: 1. Die gesamte Apparatur war aus einheitlichem Material (Messing) gefertigt; Lötungen wurden an den in Betracht kommenden Stellen vermieden; so war z. B. der Tragdraht an das Plättchen  $P$  und die Blenden in den Zylinder nicht gelötet, sondern (fest-sitzend) eingeklemmt. 2. Die Aufladung der Käfige überschritt nie  $\frac{1}{15}$  Volt. 3. Daß das elektrische, zwischen  $E$  und  $B_1$  angelegte Feld durch die Blende  $B_1$  in störender Weise durchgriff, war bei der Kleinheit der Blendenöffnung (Durchmesser = 0,4 mm) nicht zu befürchten.

Das sicher in der Größenordnung von 1 Volt bestehende Kontaktpotential zwischen heißem Platin mit Oxydbelag einer-

1) U. v. Rheden, Phys. Ztschr. 10. S. 316. 1909.

2) Vgl. hierzu: C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 66. S. 546. 1921. Aus dieser für alle gleichartigen Messungen grundlegenden Arbeit meines langjährigen Lehrers habe ich mehrere Vorsichtsmaßregeln und Kontrollen — sinngemäß auf meine Methode übertragen — übernommen.

seits und annähernd kaltem Messing andererseits geht in die Messung nicht als Korrektur ein, da die Elektronengeschwindigkeiten aus dem Magnetfelde berechnet werden. Eine (z. B. Tab. 2) zwischen  $E$  und  $B_1$  herrschende elektrische Spannung ist zur Beschleunigung der Elektronen angelegt und zwar der Einfachheit halber zwischen  $B_1$  und dem einen Ende der Glühfolie. Eine Korrektur wegen des Kontaktpotentials, des Spannungsabfalles längs der Folie und wegen der Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen ist nicht angebracht worden.

§ 17. *Falsche Elektronen; Elektronenreflektion.* Elektronen, die auf Umwegen die Käfige durch die nötigen Luftlöcher erreichen könnten, wurden durch den auf den Monochromator aufgesteckten Schutzaufsatz (Fig. 5) abgehalten. Um Elektronenreflektion an den Auffangeplatten zu vermeiden, wurden diese zu Faradaykäfigen umgebildet; die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron von den Innenseiten eines Käfigs reflektiert wird und durch eine Blende wieder herausgelangt, ist sehr klein. Ebenso ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron, das infolge einer Beeinflussung durch ein Atom aus dem Strahl ausgeschieden ist, durch Reflektion oder eine zweite Atomdurchquerung wieder in den Strahl kommt, klein von zweiter Ordnung.

Gegen Elektronen, die — eine längere Strecke weit nahe der inneren Oberfläche des Monochromators und des Käfigs  $K_1$  fliegend — durch eine nie vollständig zu vermeidende Inhomogenität der Oberflächen (Kontaktpotential!) beeinflusst werden könnten, wurde eine besondere Vorsichtsmaßregel angewandt. Die Form des Ringes im Monochromator (Fig. 5) ist so beschaffen, daß die in der Mitte von  $M$  befindliche Stirnfläche senkrecht auf  $B_1, B_2$  steht und dem Strahl entgegen gerichtet ist; daher werden Elektronen, die auf sie auftreffen, in den vorderen Teil von  $M$  zurückreflektiert. Der Ring ist weiter nach  $B_2$  zu stärker ausgedreht, so daß Elektronen, die gerade noch an der inneren scharfen Kante der Stirnfläche vorbeifliegen, nur ein kurzes Stück in unmittelbarer Nähe des Metalls fliegen.

Da der für die Elektronen freie Durchlaß in  $M$  im Durchmesser 2 mm kleiner ist, als der entsprechende in  $K_1$ , ge-

langen Elektronen, die unbeeinflusst bleiben, überhaupt nicht näher als bis auf 1 mm an die Zylinderwände von  $K_1$  heran.

§ 18. *Negative Träger.*<sup>1)</sup> Atome, die durch Anlagerung eines Elektrons negativ geladen sind, gehorchen der Gleichung (5) ebenfalls, sofern unter  $m$  jetzt deren Masse verstanden wird. Sie können (bei den benutzten Magnetfeldern) nur dann durch  $B_1$  gelangen, wenn ihre Voltgeschwindigkeit mehr als 2000mal kleiner ist als die entsprechende der Elektronen. Die Zahl solcher Träger ist, solange eine beschleunigende Spannung zwischen  $E$  und  $B_1$  liegt, so klein, daß merkbare Fehler nicht zu erwarten sind.

§ 19. *Die Gasabgabe aus der Glühfolie* wurde durch vorheriges starkes Ausglühen der Folie auf ein Minimum herabgedrückt; außerdem wurde nach Gaseinlaß nur einmal gemessen (vgl. Tab. 2). Fehler, die von einer Gasabgabe herrühren, wurden nicht bemerkt (Tab. 3).

§ 20. *Als Gastemperatur im Versuchsraum* wurde Zimmertemperatur angenommen, da nach Art der Anordnung eine Wärmeübertragung von  $E$  nach dem Inneren von  $K_1$  außer acht gelassen werden konnte.

§ 21. *Das Verhältnis  $i/J$  (für Vakuum)* sollte theoretisch für die benutzte Anordnung gleich 1 sein, sofern man die Ausschläge auf gleiche Mengenempfindlichkeit umrechnet. Nach angenäherter Messung der Kapazitäten beträgt es jedoch nur 0,80. Man kann für die fehlenden 20 Proz. außer den im § 9 angeführten Gründen auch eine nicht ganz exakte Parallelstellung der Richtungen (Erdfeld, Blendenachse und Richtung des Magnetfeldes) verantwortlich machen. Gegen eine nur geringe Neigung der Richtungen untereinander ist dieses Verhältnis nämlich sehr empfindlich, wie eine absichtliche Ver-

1) Natürlich kann diese W.-Q.-Meßanordnung oder der Monochromator allein auch für Ionenstrahlen (G. C. Schmidt; Ann. d. Phys. 75. S. 337. 1924; A. J. Dempster, Nature 116. S. 900. 1925; A. D. Smith, Phys. Rev. 25. S. 452. 1925) umgebildet werden, wenn man nur  $H$  und  $l$  entsprechend größer wählt. Er ist für alle derartigen Strahlen wegen seiner Lichtstärke von Bedeutung.

Für die Frage, welcher Art die den W.-Q. bedingenden Atomkraftfelder sind, ist die Ergänzung durch W.-Q.-Messung gegenüber langsamen Protonen nötig (Phys. Ztschr. 26. S. 748. 1925). Eine Untersuchung mit einer gasfreien Protonenquelle ist im Gange.

stellung ergab.<sup>1)</sup> Auch diese Fehlerquelle fällt, weil die Differenzmethode angewandt wurde, heraus.

Wesentliche Beachtung dagegen verdienen zwei Fehlerquellen, die bereits von C. Ramsauer<sup>2)</sup> diskutiert sind: 1. Die Verschiedenheit der  $i$ - und  $J$ -Kurven als Funktion des Magnetfeldes im auf- und im absteigenden Aste. 2. Eine durch die Inkonstanz der  $W$ - $Q$ -Funktion bedingte Verschiebung der Gaskurven gegen die entsprechenden Vakuumkurven. Im Hinblick auf diese beiden Fehlerquellen kann eine  $W$ - $Q$ -Messung nur dann Anspruch auf Gültigkeit machen, wenn 1. die  $i/J$ -Kurve im Maximum der Geschwindigkeitsverteilung bei Vakuum ein gewisses Stück praktisch konstant bleibt, und 2. die Maxima der  $i$ - und der  $J$ -Gaskurven so wenig verschoben werden, daß sie noch in dem erwähnten Gebiete der Konstanz von  $i/J$  (Vakuum) verbleiben. Diese Voraussetzungen wurden im Gebiete des stärksten Anstieges der  $W$ - $Q$ -Kurve ( $2,7 \sqrt{\text{Volt}}$ ) besonders geprüft und bis auf unsystematische Fehler von 2 Proz. bestätigt gefunden.

#### Meßbeispiele und Ergebnisse

§ 22. Fig. 3 gab ein Beispiel der Kurven  $M = F(H)$ . Die Art, wie diese Kurve aufgenommen wurde, geht aus dem Beispiel Tab. 2 hervor. Um bei zwei verschiedenen Messungen die Elektronenmengen auf vergleichbares Maß zu bringen, ist es notwendig, daß die Glüh- und Wärmeableitungsverhältnisse bereits stationär geworden sind. Ein annähernd stationärer Zustand kann nach einiger Übung durch entsprechend längeres Vorglühen leicht erreicht und durch gleichlange Glühperioden in gleichen Zeitabständen aufrecht erhalten werden. Ein letzter Gang wird durch zwischengestreute Kontrollpunkte  $J_0$  (im Beispiel 0,710 Amp.) in der üblichen Weise graphisch berücksichtigt.

Es sei ausdrücklich bemerkt, daß mit Fig. 3 keinerlei Anspruch darauf gemacht wird, daß eine Geschwindigkeitsverteilung der aus der Glühfolie ausgestrahlten Elektronen dar-

1) Ein Beweis dafür, daß dieser Grund das Fehlen der 20 Proz. wesentlich mit bedingt, ist, daß das Verhältnis  $i/J$  bei absichtlicher grober Verstellung stark mit der Elektronengeschwindigkeit abnimmt.

2) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 64. S. 531. 1921.

gestellt sei; denn (abgesehen von der im § 6 erwähnten Fehlerbreite  $\Delta$ ) wirken zwei verschiedene Magnetfelder, die zu zwei verschiedenen Punkten der Fig. 3 gehören, vermutlich in verschiedener Weise auf den Auslösungsprozeß der Elektronenquelle ein.<sup>1)</sup>

§ 23. Als Beispiel für die W.-Q.-Messungen diene Tab. 2.

Für die W.-Q.-Werte selbst ist eine Vergleichbarkeit der einzelnen  $i$ - und  $J$ -Werte untereinander nicht nötig, da bei Anwendung der *Differenzmethode* die Kenntnis des *Verhältnisses* eines  $i$ - und  $J$ -Wertepaares *allein* zur W.-Q.-Berechnung genügt, während bei der Feststellung der genauen Lage des Maximums (Messung 1—7)<sup>2)</sup> eine Vergleichbarkeit nötig ist. Es wurde trotzdem durch Einhalten des Intervalles von 2 Min. nach Möglichkeit der gleiche Zustand auch weiterhin aufrecht erhalten, um die durch eine Änderung der Glühtemperatur bedingte, geringe — aber bei kleinsten Geschwindigkeiten deutlich merkbare — Verlagerung der Maxima der  $i$ - und  $J$ -Kurven zu vermeiden.

§ 24. Tab. 3 stellt die Ergebnisse zweier Meßreihen dar, die angestellt sind, um zu prüfen, ob sich der W.-Q.  $\alpha_0$  mit der Größe des angewandten Gasdruckes merkbar ändert. Die Druckproportionalität der  $\lg \frac{i_1 J_2}{i_2 J_1}$  Werte ist bei 12,4 Volt innerhalb der Fehlergrenzen der Einzelmessung gewahrt.<sup>3)</sup>

1) Nach Gleichung (4), die zeigt, daß bei *jeder* Geschwindigkeit die Elektronen des *gleichen* Winkelbereiches zur Fokussierung gelangen, ist  $r$  unabhängig von der Geschwindigkeit; diese Bedingung würde, sofern die Verhältnisse *vor*  $B_1$  unabhängig vom Magnetfelde wären, hinreichend dafür sein, daß mit dem Monochromator eine Geschwindigkeitsanalyse der durch  $B_1$  hindurchtretenden Elektronen vorgenommen werden kann.

2) Bemerkt sei im Zusammenhange mit § 21, daß der innerhalb der Einzelfehler liegende Gang der  $i/J$ -Werte bei den Messungen zwei bis vier nicht regelmäßig wiederkehrt, sondern durch den Zufall bedingt ist; dagegen zeigt sich der weit außerhalb der Versuchsfehler liegende Abfall bei 0,730 Amp. bei allen Messungen.

3) Bei 3,5 Volt zeigt sich eine Abweichung der Druckproportionalität; diese Erscheinung, die in Tübingen nicht mehr geklärt werden konnte, soll im Zusammenhange mit der in Anm. 1, S. 714 besprochenen Frage näher untersucht werden. In Fig. 7 ist der Mittelwert aus obigem Grunde eingeklammert; die mit  $\cdot$  gezeichneten Einzelpunkte sind um so höher, je kleiner den Versuchsgasdruck war. Gelegentliche Kontrollen ergaben bei den anderen Geschwindigkeiten normales Verhalten.

Tabelle 2

Beispiel: Wirkungsquerschnittsmessung

Bemerkungen	Amp. Magn. Strom	$\epsilon$	$J$	$J_0$	$\epsilon$ korrig.	$J$ korrig.	$\epsilon/J$
Dat. 28. 3. 26 8 <sup>10</sup>		Vakuum					
CO <sub>2</sub> + Aceton-Kühlg.	0,710	61,2	15,3	15,3	66,0	16,5	4,00
	0,720	65,8	16,1	15,5	70,1	17,1	4,10
	0,710	63,8	15,8	15,8	66,7	16,5	4,04
Spann. $EB_1 = 13,05$ V.	0,700	47,1	11,8	16,5	47,1	11,8	3,99
	0,730	41,8	11,0	17,5	39,4	10,4	3,79
Kapazit.-Verh. 5,1	0,710		An das Beob.-Fernrohr gestossen				
Glühperiode 2'		78,3	19,9	19,9	65,0	16,5	3,94
Glühdauer 15"		$24 \times 10^{-4}$ mm Argon					
	0,710	54,5	22,5				2,42
Bei Nr. 1-7 sind die Glühzeiten exakt, nachher nach Möglichkeit eingehalten		Vakuum					
	0,710	69,0	17,2				4,01
	0,710	79,1	20,0				3,96
Während des Pumpens wird 2-3 mal geblüht, ohne zu messen		$96 \times 10^{-4}$ mm Argon					
	0,710	29,2	51,7				0,564
		Vakuum					
	0,710	72,2	18,0				4,01
	0,710	61,8	15,2				4,06

usw.

Es wurde 0,710 Amp. als Magnetstrom gewählt, da erfahrungsgemäß bei Gas-einlaß das Maximum der  $\epsilon$ - und  $J$ -Kurven um einige 0,1 Proz. nach kleineren Amperewerten rückt

0,710 Amp. entsprechen

$$\sqrt{U} = 3,43 \sqrt{\text{Volt}}$$

$$V = 12,4 \text{ Volt}$$

$$1) \alpha_0 = 72,6 \text{ cm}^{-1}$$

$$2) \alpha_0 = 71,3 \text{ cm}^{-1}$$

Tabelle 3

Prüfung der Druckproportionalität  
Gas: Argon; Elektronengeschwindigkeit 12,4 Volt

Dat.	Gasdrucke in mm Hg	$\lg \frac{i_2 J_2}{i_1 J_1}$	$\lg \frac{i_1 J_2}{i_2 J_1}$ red. auf $24 \times 10^{-4}$	Abweich. in %	W.-Q. $\alpha_0 \text{ cm}^{-1}$
27. 3. 26	$24 \times 10^{-4}$	0,216	0,216	+ 2,3	70,6
	$48 \times 10^{-4}$	0,417	0,208 <sub>5</sub>	- 1,2	
	$96 \times 10^{-4}$	0,836	0,209	- 1,0	
			0,211		
28. 3. 26	$24 \times 10^{-4}$	0,217	0,217	+ 1,9	71,3 $\alpha_0 = 71,1$
	$96 \times 10^{-4}$	0,852	0,213	$\pm 0$	
	$72 \times 10^{-4}$	0,621	0,207	- 2,8	
	$48 \times 10^{-4}$	0,439	0,219 <sub>5</sub>	+ 3,1	
	$24 \times 10^{-4}$	0,212	0,212	- 0,5	
	$96 \times 10^{-4}$	0,838	0,209 <sub>5</sub>	- 1,7	
			0,213		

§ 25. Tab. 4 und Fig. 7 geben die an Argon erhaltenen Meßresultate an. Zum Vergleich ist in der Figur die von C. Ramsauer<sup>1)</sup> angegebene W.-Q.-Kurve, die nach der transversalen Methode bestimmt wurde, mit eingezeichnet. Streng genommen sind allerdings die beiden Kurven nicht unmittelbar

Tabelle 4

Wirkungsquerschnitt von Argon bei 1 mm Hg; 0° C. in  $\text{cm}^2/\text{cm}^2$

Elektronengeschwindigkeit		$\alpha_0$
$\sqrt{U}$	$V$ in Volt	
5,27	29,1	38,7
4,28	19,2	53,5
3,43	12,4	71,1
2,62	7,2	40,4
1,82	3,5	(23,9)

miteinander vergleichbar; denn abgesehen von einer eventuellen, bei dem Edelgas vermutlich geringen, Asymmetrie des Atomkraftfeldes (§ 3 und 4), ist die durch die Dimensionen der Blenden prinzipiell gegebene Mindestablenkung<sup>2)</sup> in beiden

1) C. Ramsauer, a. a. O.

2) Vgl. Anmerkung 1, S. 714.

Meßanordnungen verschieden. Dieser Einfluß ist aus den bisher nur in zwei Einzelkurven vorliegenden Messungen noch nicht abzuschätzen. Deshalb wird von einem Versuche, die

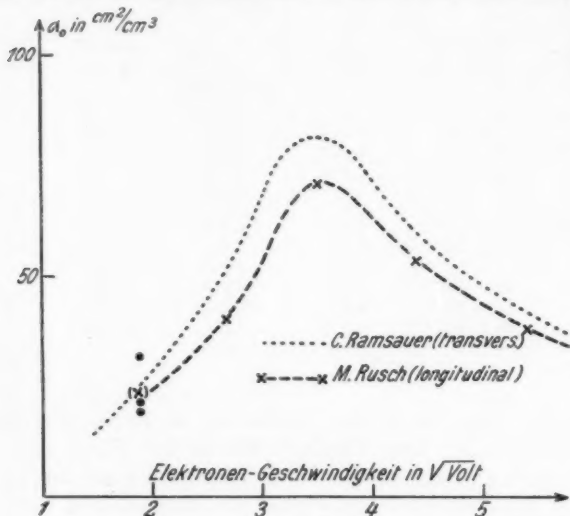


Fig. 7

Abweichung in den Absolutwerten zu deuten, in dieser wesentlich methodisch eingestellten Arbeit vorläufig abgesehen, bis die Messungen an in größerem Maße unsymmetrisch gebauten Gasteilchen vorliegen.

#### Zusammenfassung

§ 26. Es wird eine neue Methode zur Wirkungsquerschnittsmessung angegeben. Das Prinzip des hierzu nötigen Elektronenmonochromators beruht auf der wohl von E. Riecke zuerst angegebenen und von H. Busch zu seiner „ $e/m$ -Bestimmung“ verwandten Tatsache, daß Elektronen in einem zu ihrer Geschwindigkeitsrichtung nahe parallel gerichteten homogenen Magnetfelde Schraubenlinien beschreiben, deren Achse der Magnetfeldrichtung parallel und deren Ganghöhe wesentlich nur von der Elektronengeschwindigkeit abhängt. Eine Konstruktion eines Monochromators im longitudi-

nen Magnetfelde ist für das Gebiet der langsamen Elektronenstrahlen durchgeführt. Die in der relativ einfachen Justierung der Blenden, vor allem in seiner Lichtstärke liegenden Vorzüge bedingen seine vielseitige Verwendungsmöglichkeit.

Durch Kombination dieses Monochromators mit der C. Ramsauerschen Differenzmethode ist *eine neue Methode zur Wirkungsquerschnittsmessung* von Gasteilchen gegenüber langsamen Elektronen angegeben; die Messung findet im Gegensatz zu C. Ramsauers Methode im *longitudinalen* Magnetfelde statt.

Mit dieser Anordnung wurde der „Wirkungsquerschnitt von Argon im longitudinalen Magnetfelde“ im Gebiete von 3,5 bis 29 Volt Elektronengeschwindigkeit ermittelt.

Braunschweig (Tübingen), im April 1926.

(Eingegangen 10. Mai 1926)

#### 4. Zur Berechnung des rotationssymmetrischen Strahlungsfeldes; von F. Kiebitz

##### 1. Die Problemstellung

Die Berechnung der Ausbreitung der elektrischen Wellen in der drahtlosen Telegraphie ist der Gegenstand umfangreicher Untersuchungen gewesen. Zenneck<sup>1)</sup> hat den Einfluß der Leitfähigkeit einer ebenen Fläche auf den Polarisationszustand einer ebenen Welle berechnet. Allgemeiner ist das Problem von Sommerfeld<sup>2)</sup> behandelt worden und im Anschluß daran von einigen seiner Schüler, zuletzt wohl von Laporte.<sup>3)</sup> Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind analytisch nicht so einfach, daß sie ohne weiteres eine anschauliche Interpretation zuließen, die in allen Fällen einen zahlenmäßigen Vergleich mit der Wirklichkeit ermöglichte.

Es gelingt aber, wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wird, unter besonders einfachen Voraussetzungen eine strenge Lösung der Maxwellschen Gleichung explizite zu entwickeln, welche die Kräfteverteilung in einem rotationssymmetrischen Felde in einer Form darstellt, die man als eine Verallgemeinerung der Hertzschen Lösung ansprechen kann, insofern als sie für den Fall einer Kugel von unendlich großem Radius in die Hertzsche Lösung übergeht.

Wir beschränken die Untersuchung auf den Fall eines verlustfrei leitenden rotationssymmetrischen Gebildes im freien Raume. Dieser Fall weicht von den Verhältnissen der drahtlosen Telegraphie in mancher Hinsicht ab: Die Erde ist infolge ihrer Abplattung nur bezüglich der die Pole verbindenden

1) J. Zenneck, Ann. d. Phys. 23. S. 846. 1907.

2) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 28. S. 665. 1909.

3) O. Laporte, Ann. d. Phys. 70. S. 595. 1923.

Achse rotationssymmetrisch; ihre Oberfläche ist nicht glatt, sondern sie zeigt Erhebungen von der Größe der funken-telegraphischen Wellenlängen; ihre Leitfähigkeit ist nicht unbegrenzt, und die Oberfläche ist mit einer im Verhältnis zu den interessierenden Entfernungen dünnen Schicht von unruhiger Luft bedeckt. Der Einfluß dieser Abweichungen von der Wirklichkeit ist formelmäßig schwer zu erfassen. Zum großen Teil muß er von der Erfahrung in Kauf genommen werden, wobei eine Beurteilung seiner Größe voraussetzt, daß zuvor der Fall der verlustfreien Kugel im freien Raume streng beschrieben ist; darum hat die Beschränkung der Untersuchung auf diesen einfachen Fall einiges Interesse.

Indessen ist die strenge Integration der Maxwellschen Gleichungen selbst für diesen einfachen Fall bisher nicht gelungen. Wir werden, um sie durchzuführen, des weiteren eine Einschränkung vornehmen, die darin besteht, daß wir schon im Ansatz die Untersuchung auf reine Ausbreitungsvorgänge beschränken. Damit schließen wir zwar die stehenden Schwingungen von der Betrachtung aus, die in der unmittelbaren Umgebung des Senders stattfinden, und ebenso die Übergänge zur Wellenzone. Doch hat diese Einschränkung angesichts der Hertzschen Lösung und ihrer näherungsweise Anwendung auf die Verhältnisse der drahtlosen Telegraphie durch Abraham keine praktische Bedeutung; denn die Nahezone wird hinreichend genau durch die Hertz-Abrahamsche Darstellung beschrieben, bei der die Erdoberfläche als eben angenommen wird; und da im Umkreis von mehreren Wellenlängen, auf den sich die Nahezone praktisch beschränkt, die durchschnittlichen Unebenheiten des Geländes größere Abweichungen von der Ebene verursachen als die Erdkrümmung, so können wir für die nähere Umgebung des Senders keine bessere Beschreibung der Wirklichkeit erwarten, als sie die Hertz-Abrahamsche Darstellung bietet.

## 2. Der allgemeine Fall

Wir benutzen die in Fig. 1 gezeichneten Koordinaten und werden die Felder in der Richtung wachsender Koordinaten als positiv rechnen. Den Koordinatennullpunkt verlegen wir in den Ursprung der Strahlung, die  $y$ -Achse in die Symmetrie-

achse.  $x$  ist der Abstand eines beliebigen Punktes von der Symmetrieachse,  $r$  sein Abstand vom Nullpunkt,  $\vartheta$  der Längswinkel und  $\varphi$  der Breitenwinkel.

In Zylinderkoordinatengeschrieben haben dann die Maxwell'schen Gleichungen die bekannte Form:

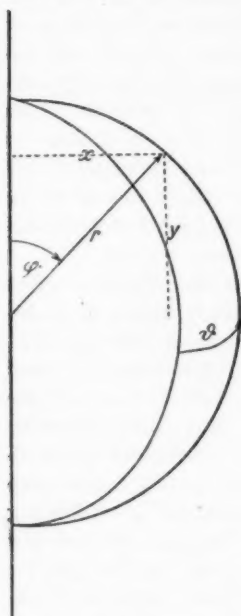


Fig. 1

$$(1) \begin{cases} \frac{1}{c} \cdot \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial t} = - \frac{\partial \mathfrak{H}_\vartheta}{\partial y} \\ \frac{1}{c} \cdot \frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial t} = \frac{\mathfrak{H}_\vartheta}{x} + \frac{\partial \mathfrak{H}_\varphi}{\partial x} \\ \frac{1}{c} \cdot \frac{\partial \mathfrak{E}_\vartheta}{\partial t} = \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial x} \\ \frac{1}{c} \cdot \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial t} = \frac{\partial \mathfrak{E}_\vartheta}{\partial y} \\ \frac{1}{c} \cdot \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial t} = - \frac{\mathfrak{E}_\vartheta}{x} - \frac{\partial \mathfrak{E}_\varphi}{\partial x} \\ \frac{1}{c} \cdot \frac{\partial \mathfrak{H}_\vartheta}{\partial t} = - \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial x} \end{cases}$$

Findet die Erregung der Strahlung in der Symmetrieachse statt, so kann keine Komponente der elektrischen Kraft  $\mathfrak{E}$  in der Richtung  $\vartheta$  vorkommen. Gleichzeitig werden nach der dritten, vierten und fünften Maxwell'schen Gleichung die beiden Komponenten  $\mathfrak{H}_x$  und  $\mathfrak{H}_y$  der magnetischen Feldstärke zu Null, und die Maxwell'schen Gleichungen vereinfachen sich in bekannter Weise:

$$(2) \begin{cases} \mathfrak{E}_\vartheta = \mathfrak{H}_x = \mathfrak{H}_y = 0 \\ \frac{1}{c} \cdot \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial t} = - \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial y} \\ \frac{1}{c} \cdot \frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial t} = \frac{\mathfrak{H}}{x} + \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x} \\ \frac{1}{c} \cdot \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} = - \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial x} \end{cases}$$

Zur Einschränkung der Gleichungen auf den Fall reiner Ausbreitungserscheinungen dient folgende Überlegung: Bei einer stehenden Schwingung ist das elektrische Feld an eine be-

stimmte Stelle des Raumes gebunden, und ebenso das magnetische Feld; die Stärke des einen ist der zeitlichen Änderung des andern proportional. Dagegen besteht das Kennzeichen eines Ausbreitungsvorgangs darin, daß an jeder Stelle des Raumes und zu jeder Zeit die Energie des vorhandenen elektrischen Feldes der Energie der Bewegung dieses Feldes gleich ist, also der daselbst vorhandenen magnetischen Energie. Während also, analytisch gesprochen, für eine stehende Schwingung die Gleichung gilt:

$$\mathcal{E} \sim \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t}$$

so besteht bei fortschreitenden Wellen die Beziehung:

$$(3) \quad \mathcal{E}^2 = \mathcal{E}_x^2 + \mathcal{E}_y^2 = \mathcal{H}^2$$

Die Feldgleichungen des rotationssymmetrischen Strahlungsfeldes lauten mithin:

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{c} \cdot \frac{\partial \mathcal{E}_x}{\partial t} = - \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial y} \\ \frac{1}{c} \cdot \frac{\partial \mathcal{E}_y}{\partial t} = \frac{\mathcal{E}}{x} + \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x} \\ \frac{1}{c} \cdot \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} = - \frac{\partial \mathcal{E}_x}{\partial y} + \frac{\partial \mathcal{E}_y}{\partial x} \end{array} \right.$$

Sie stellen drei Bestimmungsgleichungen für die Feldstärken  $\mathcal{E}_x$ ,  $\mathcal{E}_y$  und  $\mathcal{E}$  dar, die durch (3) miteinander verknüpft sind. Wir benutzen diese Beziehung zu der folgenden Berechnung: Wir differenzieren (3) nach  $t$ :

$$\mathcal{E} \cdot \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} = \mathcal{E}_x \cdot \frac{\partial \mathcal{E}_x}{\partial t} + \mathcal{E}_y \cdot \frac{\partial \mathcal{E}_y}{\partial t}$$

und führen die Maxwellschen Ausdrücke für die zeitlichen Ableitungen aus (4) ein. Nach Multiplikation mit  $r/c$  ergibt sich:

$$- \mathcal{E} \cdot \frac{\partial \mathcal{E}_x}{\partial y} + \mathcal{E} \cdot \frac{\partial \mathcal{E}_y}{\partial x} = - \mathcal{E}_x \cdot \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial y} + \mathcal{E}_y \cdot \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x} + \frac{\mathcal{E} \cdot \mathcal{E}_x}{x}$$

und hieraus folgt nach Division durch  $\mathcal{E}^2$ :

$$\frac{\partial \frac{\mathcal{E}_y}{\mathcal{E}}}{\partial x} - \frac{\partial \frac{\mathcal{E}_x}{\mathcal{E}}}{\partial y} = \frac{1}{x} \cdot \frac{\mathcal{E}_y}{\mathcal{E}}$$

Wir wollen nun mit  $\alpha$  den Winkel bezeichnen (Fig. 2), den das elektrische Feld  $\mathcal{E}$  mit der Anomalie  $\varphi$  bildet, und

mit  $\beta = \varphi - \alpha$  den Winkel zwischen dem elektrischen Feld und der  $x$ -Achse, so daß:

$$(5) \quad \mathcal{E}_x = \mathcal{E} \cdot \cos \beta \quad \text{und} \quad \mathcal{E}_y = \mathcal{E} \cdot \sin \beta$$

Dann finden wir zur Berechnung der Feldrichtung an jeder Stelle die partielle Differentialgleichung:

$$(6) \quad \operatorname{ctg} \beta \cdot \frac{\partial \beta}{\partial x} + \frac{\partial \beta}{\partial y} = \frac{1}{x}$$

Diese Gleichung läßt sich nach dem Verfahren von

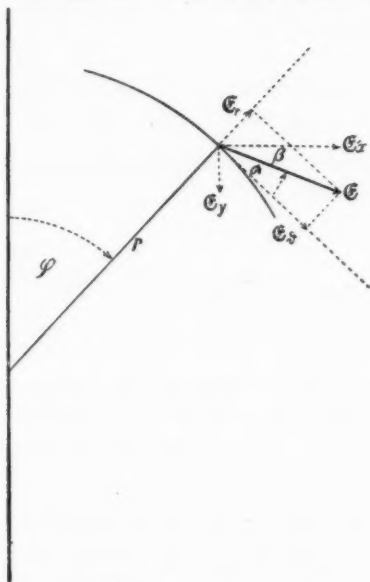


Fig. 2

Lagrange vollständig integrieren. Wir bilden zu dem Zwecke das System simultaner Differentialgleichungen:

$$\operatorname{tg} \beta \cdot dx = dy = x \cdot d\beta$$

Dann ergibt sich aus:

$$\frac{dx}{x} = \operatorname{ctg} \beta \cdot d\beta$$

die partielle Lösung:

$$\int \frac{dx}{x} = \int \operatorname{ctg} \beta \cdot d\beta$$

oder

$$\ln x = \ln \sin \beta + \text{const}$$

mithin

$$(7) \quad x = p \cdot \sin \beta$$

Setzen wir diesen Ausdruck ein in die Gleichung:

$$dy = x \cdot d\beta$$

so ergibt sich eine zweite partielle Lösung:

$$(7'') \quad y = -p \cdot \cos \beta + q$$

Die Integrationskonstanten  $p$  und  $q$  hängen von den räumlichen Koordinaten nicht mehr ab; sie sind aber als Zeitfunktionen aufzufassen, die durch die Gleichungen (4) miteinander verknüpft sind; behandeln wir sie als willkürliche Parameter, so bedeuten die Gleichungen (7') und (7'') die vollständige Lösung der partiellen Differentialgleichung (6) in Parameterdarstellung. Bezeichnen wir mit  $F$  eine willkürliche Funktion, so können wir die vollständige Lösung auch in der folgenden Form schreiben:

$$(7) \quad x \cdot \text{ctg } \beta + y = F\left(\frac{x}{\sin \beta}\right)$$

Man überzeugt sich leicht, daß sich auf algebraischem Wege aus (7') und (7'') die folgenden einfachen Beziehungen zwischen der Feldrichtung  $\beta$ , den Koordinaten und den Parametern ergeben:

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{tg } \beta = \frac{x}{q - y} \\ x^2 + y^2 = p^2 + 2qy - q^2 \\ \text{ctg } \beta + \text{ctg } \varphi = \frac{q}{x} \end{array} \right.$$

Aus (5) findet man:

$$(9) \quad \mathcal{E}_x = \frac{q - y}{p} \cdot \mathcal{E} \quad \text{und} \quad \mathcal{E}_y = \frac{x}{p} \cdot \mathcal{E}$$

Nachdem so für den allgemeinen Fall die Richtung des Feldes an jeder Stelle des Raumes gefunden ist, stellen die Gleichungen (4) vermöge dieser Lösung nur mehr eine Bestimmungsgleichung dar, welche die Feldstärke als Funktion der Koordinaten und der Zeit bestimmt.

Die letzte Gleichung (4) ermöglicht es, die folgende Betrachtung über die Bewegung und die Größe des Feldes an-

zustellen: Als Strahl pflegen wir jede Bahn  $s$  zu bezeichnen, die in allen ihren Punkten senkrecht auf der Feldrichtung steht; er ist darum durch die folgenden Beziehungen ausgezeichnet:

$$(10) \quad \sin \beta = -\frac{dx}{ds}; \quad \cos \beta = \frac{dy}{ds}$$

Diese gestatten, der Reihe nach die folgenden Umformungen der dritten Gleichungen (4) vorzunehmen:

$$\frac{1}{c} \cdot \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} = \sin \beta \cdot \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x} - \cos \beta \cdot \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial y} + \mathcal{E} \cdot \left( \cos \beta \cdot \frac{\partial \beta}{\partial x} + \sin \beta \cdot \frac{\partial \beta}{\partial y} \right)$$

oder im Hinblick auf (10) und (6):

$$\begin{aligned} \frac{1}{c} \cdot \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} &= -\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x} \cdot \frac{dx}{ds} - \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial y} \cdot \frac{dy}{ds} + \frac{\mathcal{E}}{x} \cdot \sin \beta \\ &= -\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial s} - \frac{\mathcal{E}}{x} \cdot \frac{dx}{ds} \end{aligned}$$

Hierfür kann man nach Multiplikation mit  $x$  schreiben:

$$\frac{1}{c} \cdot \frac{\partial (x \cdot \mathcal{E})}{\partial t} + \frac{\partial (x \cdot \mathcal{E})}{\partial s} = 0$$

Die simultanen Hilfgleichungen, die zur Lösung dieser partiellen Differentialgleichung führen, lauten:

$$c \cdot dt = ds = \frac{d(x \cdot \mathcal{E})}{0}$$

und liefern als vollständige Lösung:

$$(11) \quad x \cdot \mathcal{E} = f(s - ct)$$

wobei  $f$  eine willkürliche Funktion ist.

Diese Gleichung besagt: Bei jedem verlustfreien rotations-symmetrischen Strahlungsvorgang schreitet das elektrische Feld längs der Strahlen mit Lichtgeschwindigkeit fort. Die Feldstärke ist dabei auf jedem Strahl dem Abstand von der Symmetrieachse umgekehrt proportional, d. h. sie steigt, wenn man sich auf dem Strahl der Symmetrieachse nähert und sinkt mit steigender Entfernung.

### 3. Die Hertz'sche Lösung

Die bisherigen Lösungen gelten ganz allgemein für jeden rotationssymmetrischen Ausbreitungsvorgang elektromagnetischer Felder in einem Raume, der außer dem Vakuum nur vollkommene Leiter enthält.

Die Form der Funktion  $F$  trägt der räumlichen Anordnung der Leiter in einem besonderen Falle Rechnung, während die Funktion  $f$  in ihrer Form die Amplitude und den zeitlichen Verlauf des die Strahlung hervorrufenden Vorgangs zum Ausdruck bringt.

Der von Hertz beschriebene Fall der Strahlung im ungestörten freien Raume ist als besonderer Fall in den hier beschriebenen Lösungen enthalten. Betrachten wir die Parameterdarstellung (8), so überzeugt man sich leicht, daß der Fall  $q = 0$ ,  $p = r$  den Fall der Hertzschen Lösung bedeutet, in dem die elektrische Kraft überall auf dem Leitstrahl senkrecht steht. In Gleichung (11) geht die Bahn  $s$  des Strahls in den geraden Leitstrahl über, und das Produkt  $x \cdot \mathcal{E}$  bringt zum Ausdruck, das auf jedem Strahl die Feldstärke mit der ersten Potenz der Entfernung abnimmt.

#### 4. Die leitende Kugel

Zur Beschreibung des Falles, in dem eine leitende Kugel vorhanden ist, müssen wir eine andere Festsetzung über die Funktion  $F$  treffen, bzw. über die Parameter  $p$  und  $q$  in den Gleichungen (8). Diese Festsetzung muß zum Ausdruck bringen, daß auf der Kugeloberfläche die Richtung der elektrischen Kraft allenthalben mit der Richtung des Kugelradius übereinstimmt. In Fig. 3 ist für eine Ebene  $\vartheta = \text{const}$  der Querschnitt durch die Kugel gezeichnet, wobei der Koordinatenanfang wieder in der Strahlungsquelle liegt und die Kugel vom Radius  $R$  durch ihn hindurchgeht.

Man überzeugt sich durch eine einfache geometrische Betrachtung, daß die Forderung, das elektrische Feld solle senkrecht auf der Kugeloberfläche stehen, durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt wird:

$$(12) \text{ Für: } x^2 + y^2 + 2Ry = 0 \quad \text{ist: } \operatorname{tg} \beta = \frac{R + y}{x}$$

Diese beiden Gleichungen bilden in Verbindung mit den beiden ersten Gleichungen (8):

$$x^2 + y^2 = p^2 + 2qy - q^2 \quad \text{und} \quad \operatorname{tg} \beta = \frac{x}{q - y}$$

vier Beziehungen zwischen  $x$ ,  $y$ ,  $\beta$ ,  $p$  und  $q$ , mithin nach Elimination von  $x$ ,  $y$  und  $\beta$  eine Gleichung zwischen den Para-

metern  $p$  und  $q$ ; und diese Gleichung charakterisiert dann den vorliegenden Spezialfall einer rotationssymmetrischen Strahlung bei Anwesenheit einer leitenden Kugel.

Setzen wir die beiden Ausdrücke für  $\operatorname{tg} \beta$  gleich, so bleiben drei Gleichungen bestehen, aus denen wir  $x^2 + y^2$  leicht eliminieren können:

$$[-(x^2 + y^2) = ] 2Ry = q^2 - 2qy - p^2 = Ry - Rq - y \cdot q$$

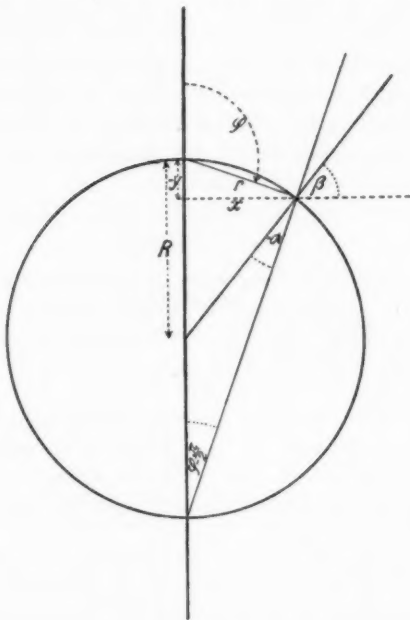


Fig. 3

Aus den beiden übrigbleibenden Gleichungen ergibt sich schließlich nach Elimination von  $y$  die gesuchte Beziehung zwischen  $p$  und  $q$ :

$$[yR + yq = ] - Rq = \frac{q^2 - p^2}{2}$$

oder

$$(13) \quad q^2 + 2q \cdot R = p^2$$

In diese Gleichung haben wir für  $p$  und  $q$  ihre Werte (7') und (7'') einzusetzen, um in expliziter Form die Abhängigkeit der Feldrichtung ( $\beta$ ) vom Ort ( $x, y$ ) zu erhalten. Wir wollen erst  $q$  einsetzen:

$$y^2 + 2py \cdot \cos \beta + p^2 \cdot \cos^2 \beta + 2R(y + p \cdot \cos \beta) = p^2$$

oder

$$2p \cdot (y + R) \cdot \cos \beta = p^2 \sin^2 \beta - y^2 - 2Ry$$

und dann  $p$ :

$$(14) \quad 2x \cdot (y + R) \cdot \operatorname{ctg} \beta = x^2 - y^2 - 2Ry$$

Die geometrische Interpretation dieser Gleichung bietet in erster Linie Interesse durch die Möglichkeit, die Feldlinien und ihre orthogonalen Trajektorien, die Strahlen, zu berechnen.

Das Kennzeichen der *Feldlinien* besteht darin, daß in allen ihren Punkten ihre Tangente in die Richtung des Feldes fällt, daß also die Gleichung besteht:

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{dy}{dx}$$

Führen wir diese Beziehung in (14) ein, so ergibt sich die folgende Differentialgleichung der Feldlinienschar:

$$2x \cdot (y + R) \cdot dx + (y^2 + 2Ry - x^2) \cdot dy = 0$$

Diese Gleichung wird durch den integrierenden Faktor  $\frac{1}{(y + R)^2}$  zu einer exakten Differentialgleichung:

$$\frac{2x \cdot dx}{y + R} = \left(1 - \frac{x^2 + R^2}{(y + R)^2}\right) \cdot dy$$

die man durch Integration lösen kann. Das Integral lautet:

$$\frac{x^2 + y^2 + Ry + R^2}{y + R} = \text{const} = 2a + R$$

oder

$$(15) \quad x^2 + (y - a)^2 = (R + a)^2 - R^2$$

Es stellt eine Schar von Kreisen dar, deren Mittelpunkte in der Symmetrieachse liegen, und die senkrecht auf der Kugel stehen. Der Parameter  $a$  ist so gewählt, daß er den Abstand der Kreismittelpunkte von der Kugeloberfläche darstellt, wie es die Fig. 4 zur Anschauung bringen soll.

Zur Berechnung der *Strahlen* treffen wir in der Gleichung (14) die Festsetzung:

$$\operatorname{tg} \beta = - \frac{dx}{dy}$$

Dann lautet die Differentialgleichung der Strahlenschar:

$$(x^2 - 2Ry - y^2) \cdot dx + 2x \cdot (y + R) \cdot dy = 0$$

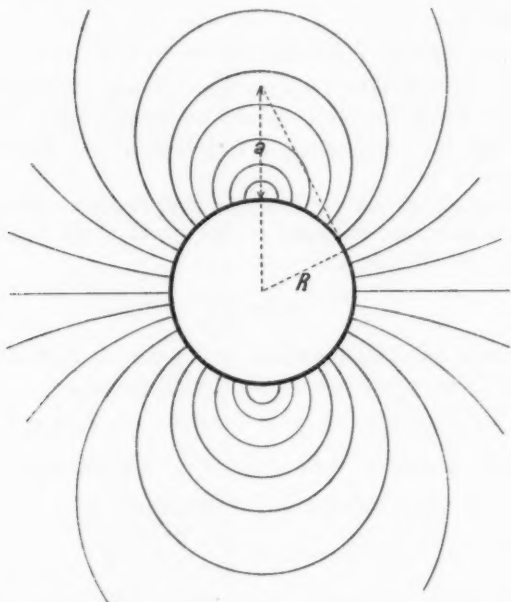


Fig. 4. Feldlinien

Auch diese Gleichung besitzt einen integrierenden Faktor; er lautet  $1/x^3$  und ergibt die exakte Differentialgleichung:

$$\left(1 - \frac{y}{x^3} \cdot (y + 2R)\right) \cdot dx + 2 \cdot \frac{y + R}{x} \cdot dy = 0$$

Ihr Integral ist:

$$x + \frac{y}{x} \cdot (y + 2R) = \text{const} = 2b$$

oder

$$(16) \quad x^2 - 2bx + y^2 + 2Ry = 0$$

Es stellt die einfach unendliche Mannigfaltigkeit aller Kreise dar, die durch den Koordinatenursprung und seinen Gegenpol auf der leitenden Kugel hindurchgehen, wie es die Fig. 5 zur Anschauung bringen soll.

Die Anwendung dieser Ergebnisse auf die Verhältnisse, die bei der Ausbreitung elektrischer Wellen an der Erdkugel

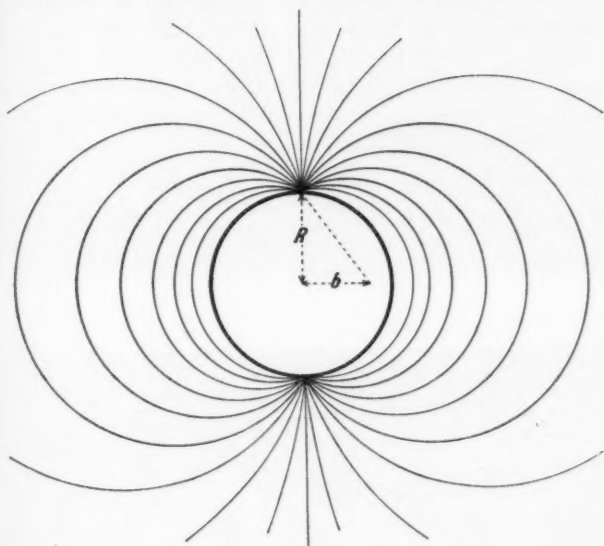


Fig. 5. Strahlen

vorliegen, liegt auf der Hand; doch sei noch im besonderen darauf hingewiesen, daß für den Fall eines unendlich großen Kugelradius  $R$  — wie nach Abraham zu erwarten — die Gleichung (14) für beliebige Werte von  $x$  und  $y$  nur erfüllbar ist, wenn  $a = 0$  ist, d. h. die Feldlinien sind dann Kreise mit dem Sender als Mittelpunkt.

Gleichung (16) und Fig. 5 lassen erkennen, daß in diesem Falle die Strahlen in gerade Linien ausarten, die durch den Sender gehen.

5. Ergebnisse

In jedem verlustfreien rotationssymmetrischen Strahlungsfeld läßt sich auf algebraischem Wege (Gleichung 7) die Richtung des Feldes an jeder Stelle des Raumes berechnen.

Das elektrische Feld schreitet längs der Strahlen mit Lichtgeschwindigkeit fort.

Die Feldstärke ist auf jedem Strahl dem Abstand von der Symmetrieachse umgekehrt proportional.

Ist eine große leitende Kugel vorhanden, in deren Oberfläche die Strahlungsquelle liegt, so verlaufen die Strahlen in Kreisgestalt vom Sender als Pol zum Gegenpol.

Die Feldlinien sind in diesem Falle Kreise, deren Mittelpunkte in der Symmetrieachse liegen, und die senkrecht auf der Kugeloberfläche stehen.

Berlin-Steglitz, Mai 1926.

(Eingegangen 23. Mai 1926)

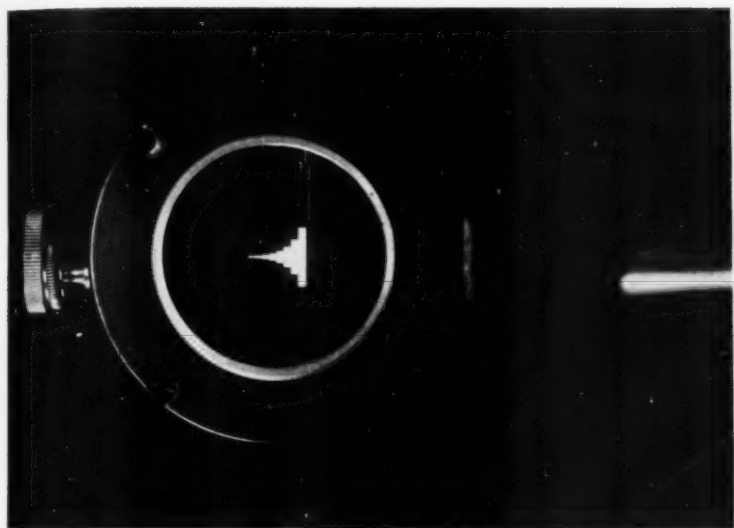


Fig. 4

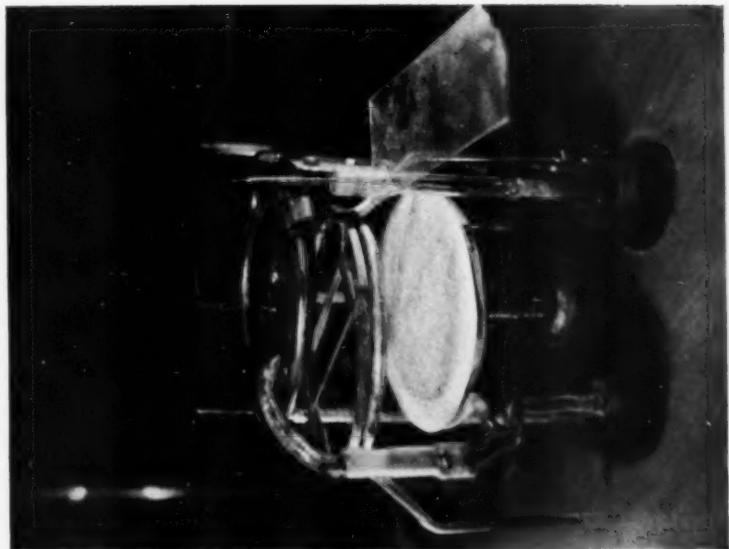


Fig. 3



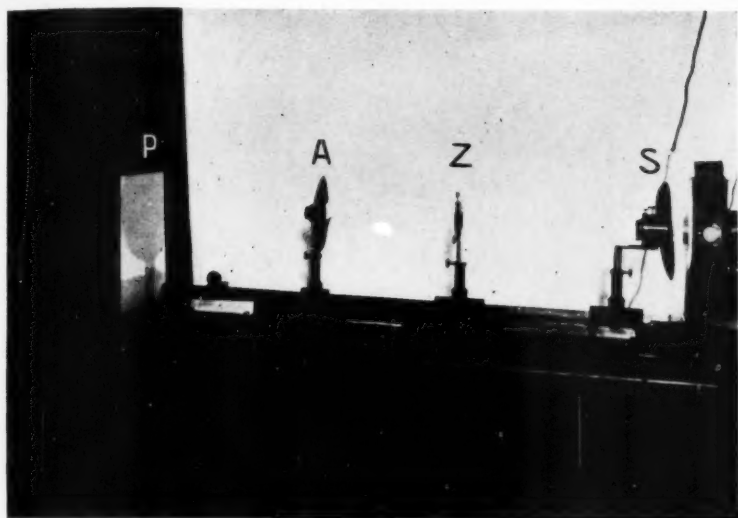
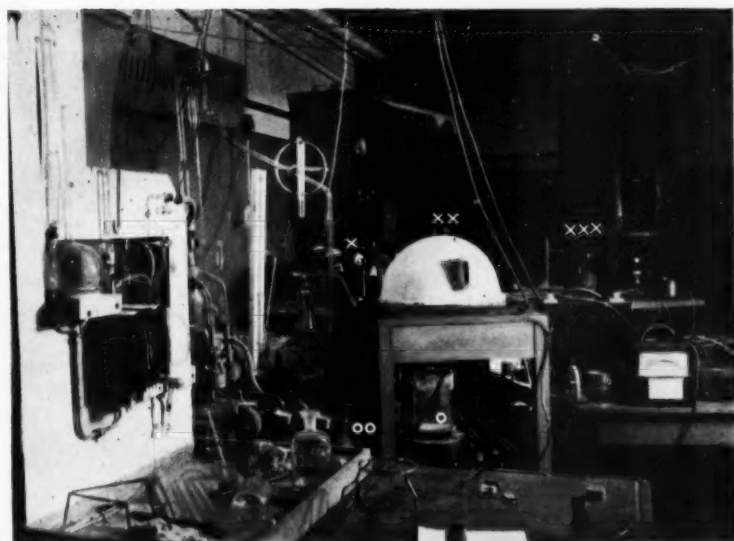


Fig. 5



x Spektrograph  
x x Zerstäubungsgefäß  
x x x Stufenblende

o Hitzdrahtmanometer  
o o Argonbombe

Fig. 9

A. v. Hippel

4

15  
3

0

1<sup>45</sup>

3<sup>25</sup>

5<sup>05</sup>

6<sup>15</sup>

8<sup>25</sup>

10<sup>05</sup>

12<sup>05</sup>

Zer  
bun  
in M

15  
3

0

1<sup>40</sup>

3<sup>20</sup>

5<sup>00</sup>

6<sup>40</sup>

8<sup>20</sup>

10<sup>00</sup>

11<sup>40</sup>

Zer  
bun

RV

15 Amp.,  
3 Min.

0—1<sup>30</sup>

1<sup>45</sup>—3<sup>15</sup>

3<sup>25</sup>—4<sup>55</sup>

5<sup>05</sup>—6<sup>35</sup>

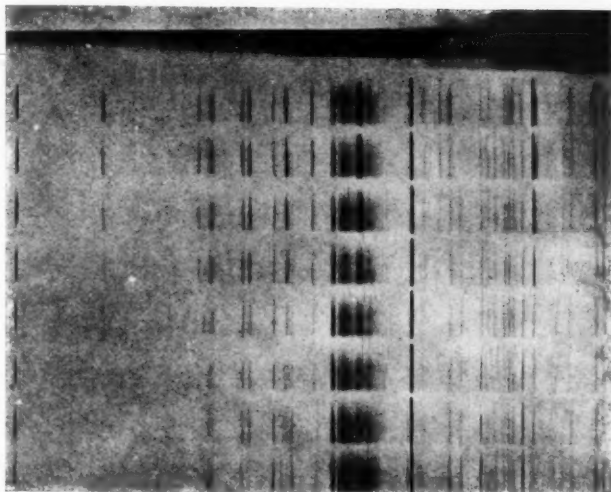
6<sup>15</sup>—8<sup>15</sup>

8<sup>25</sup>—9<sup>55</sup>

10<sup>05</sup>—11<sup>55</sup>

12<sup>05</sup>—13<sup>35</sup>

Zerstäu-  
bungszeit  
in Minuten



Betriebsbedg. 1500 Volt, 50 Milliamp.

Fig. 11. Cadmiumzerstäubung

15 Amp.,  
3 Min.

0—1<sup>30</sup>

1<sup>40</sup>—3<sup>10</sup>

3<sup>20</sup>—4<sup>50</sup>

5<sup>00</sup>—6<sup>30</sup>

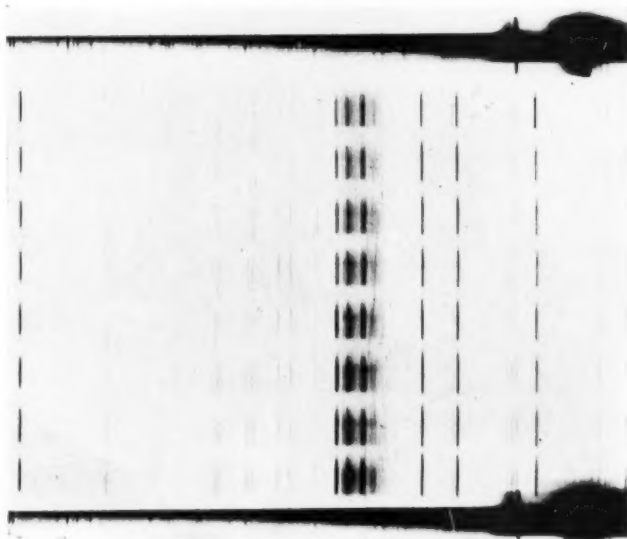
6<sup>40</sup>—8<sup>10</sup>

8<sup>20</sup>—9<sup>50</sup>

10<sup>00</sup>—11<sup>30</sup>

11<sup>40</sup>—13<sup>10</sup>

Zerstäu-  
bungszeit



Betriebsbedg. 1500 Volt, 50 Milliamp.

Fig. 15. Silberzerstäubung

22

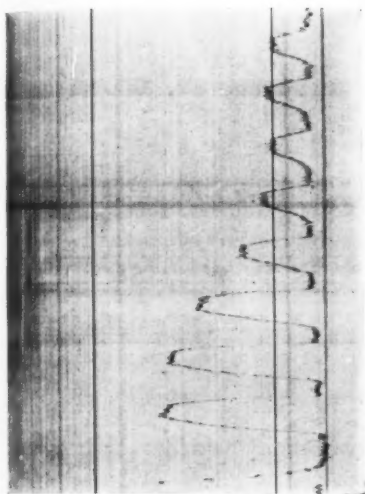


Fig. 12b. Hg-Linie 2537

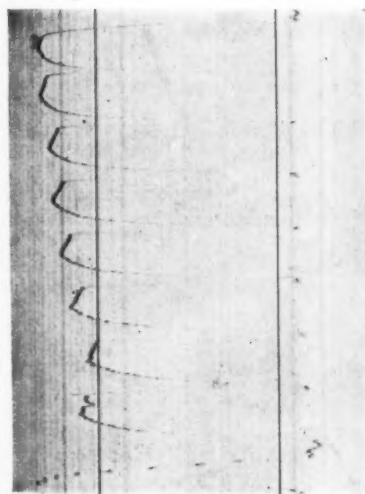


Fig. 12a. Cd-Linie 3261

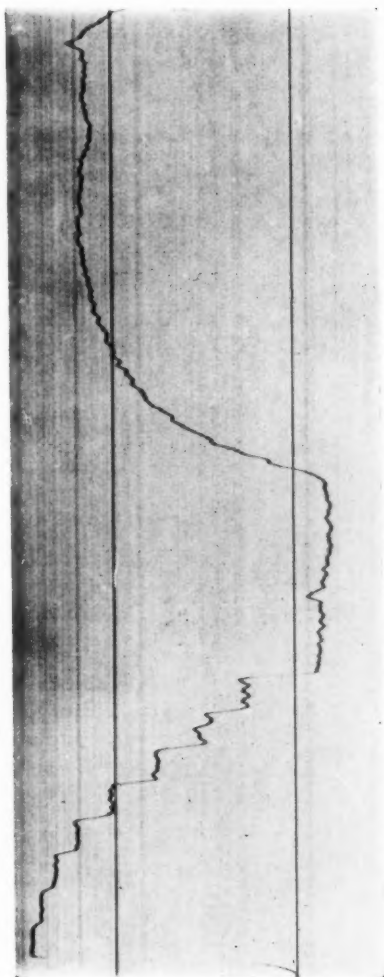


Fig. 13. Cd-Linie und Stufen, Maßstab 1 : 10



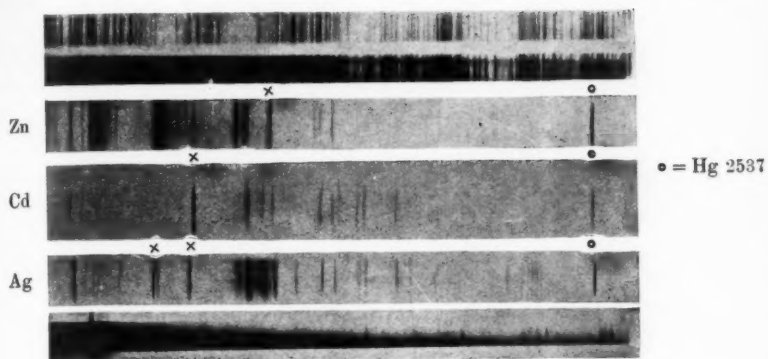


Fig. 10.

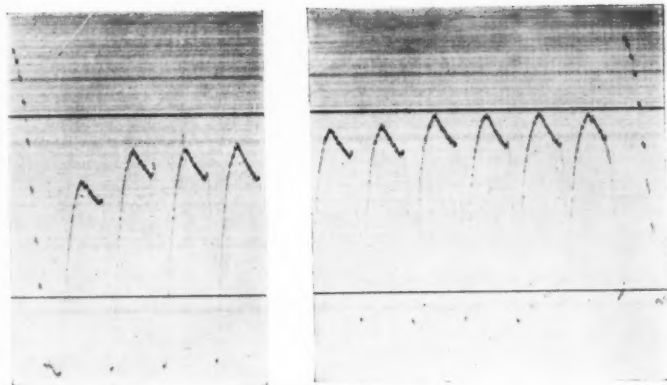


Fig. 16a. Ag-Linie 3281

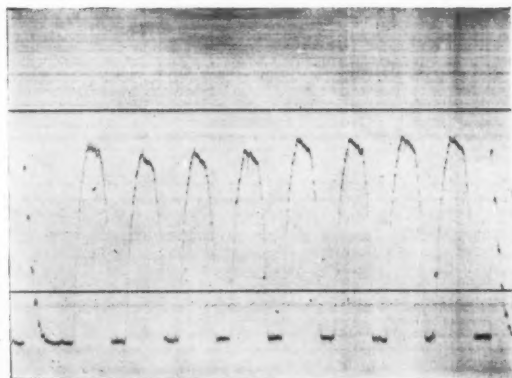


Fig. 16b. Hg-Linie 2537

A. v. Hippel



20

